



Instituto Politécnico de Portalegre

Escola Superior de Tecnologia e Gestão

Degradação de Corantes Indigoides com Reagente de Fenton para  
tratamento de efluentes na Indústria Têxtil

Mestrado de Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia

Dissertação para a obtenção do grau de **Mestre**

**Autor:** Luís Meira

**Orientadora:** Doutora Anabela Sousa Oliveira

2014



*"The greatest shortcoming of the human race is our inability to understand the exponential function."*



Prof. Albert A. Bartlett

*"Every profession bears the responsibility to understand the circumstances that enable its existence."*



Prof. Robert Gutman

*"We're reaching the point where the Earth will have to end the burden we've placed on her, if we don't lift the burden ourselves"*



Dr. Steven M. Greer

***"All that is necessary for the triumph of evil is that good men do nothing."***



Edmund Burke



## Agradecimentos

Se aceitarmos a vida como um conjunto de etapas, facilmente reconhecemos que existem algumas mais difíceis de ultrapassar do que outras.

De igual modo com toda a humildade reconhecemos que, muitas delas seriam impossíveis de alcançar se toda a estrutura que nos rodeia não fosse suficientemente sólida para absorver todas dificuldades que enfrentamos neste processo contínuo de aprendizagem e adaptação, associado ao nosso crescimento pessoal e profissional.

A todos que me acompanharam e continuam ao meu lado como família, amigos e colegas, a minha eterna gratidão, pela paciência e compressão que demonstraram nesta fase tão importante para mim.

À Professora Doutora Anabela Sousa de Oliveira, pela orientação, pela amizade, disponibilidade e paciência durante toda a realização deste projecto.

A todos os Professores e colegas que me acompanharam durante o meu percurso académico no Mestrado de Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia. Com especial atenção ao meu colega Luís Freire, amigo de longa data, eterno “rival” nos desafios a que nos dispomos em conjunto.

Por fim, mas sempre em primeiro lugar no coração, à minha família e em especial à minha esposa Lina Barroqueiro, que desistiu da sua ambição em frequentar este mestrado, para que eu o pudesse fazer, o muito obrigado pela abnegação, apoio, compreensão e paciência.



**Resumo:**

A indústria têxtil gera grandes quantidades de efluentes, que não sendo tratados podem contaminar os cursos de água. É uma fonte de poluição visível e com produtos tóxicos que perturbam os ecossistemas.

Torna-se por isso necessário encontrar tratamentos de efluentes têxteis simples e economicamente viáveis para não acrescentar maior custo ao produto.

Pretendeu-se encontrar as condições ideais para a degradação de uma solução de corante Índigo Carmim com diferentes solventes, através de um Processo Oxidativo Avançado, que utiliza o reagente de Fenton.

Observou-se o comportamento deste processo de degradação com diferentes relações entre os componentes do reagente de Fenton, a diferentes valores de pH (3, 6 e 11) utilizando diferentes tipos de águas.

Verificou-se então que o processo de degradação se desenvolve melhor a pH 3, e que neste valor, pode ser utilizado com qualquer um dos diferentes tipos de águas testados, obtendo-se sempre degradações superiores a 90%.

Posteriormente comparou-se o processo de degradação com o reagente Fenton com a degradação do corante através da utilização do Foto-Fenton.

Verificou-se que o processo de Foto-Fenton permite, a pH 3, melhorar o rendimento da reação, pela diminuição da quantidade dos reagentes de Fenton necessários para degradar a mesma quantidade de corante encontrada na relação anterior.

**Palavras-Chave:**

Processos oxidativos avançados (POA), Reagente de Fenton; Catalisador de Ferro II; Radical hidroxilo; Corantes Têxteis, Corantes Indigoides, Índigo Carmim, Efluentes Têxteis

**Abstract:**

The textile industry generates large amounts of wastewater that, if it's not treated can contaminate waterways. It is a source of visible pollution and toxic chemicals that disrupt ecosystems.

It becomes therefore necessary to find simple and economically viable situations, for the treatment of textile effluents that do not add greater value to the product.

It was intended to find optimal conditions for the degradation of a solution of indigo carmine dye with different solvents, by Oxidative Advanced Process, which uses the Fenton reagent.

It was observed the behavior of this degradation process, with different ratios between the components of Fenton's reagent, at three different pH values (3, 6 and 11).

It was verified that this degradation process grows best at pH 3, and this value can be used with any of the solvents, to yield degradations always higher than 90%.

Subsequently it was compared the process of degradation with Fenton reagent and with the dye degradation with the photo-Fenton process

At pH 3 the photo-Fenton process improves the reaction yield by decreasing the amount of Fenton reagents necessary to degrade the same amount of dye found in the previous relationship.

It was verified that with the foto-Fenton process it is possible to use less amount of Fenton reagents, to degrade the same amount of dye.

**Keywords:**

Advanced Oxidation Process; Fenton's Reagent; Catalyst of iron II; Hydroxyl radical; Textile Dyes, Indigoids Dyes, Indigo Carmine, Textile Effluent



## **Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos**

Abs – Absorvância

BC – Banda de condução

BV – Banda de Valência

POA – Processos Oxidativos Avançados

RGB – Red, Green, Blue (vermelho, verde, azul)

R<sup>\*</sup> - Radical

RH – Substâncias Orgânicas

RX – Moléculas orgânicas

UV – Ultra-Violeta

UV-Vis – Ultra-Violeta Visível

A - Absorvância;

$I_0$  – Intensidade da radiação monocromática que incide na amostra;

I – Intensidade da radiação que emerge da amostra;

$\epsilon$  – Absortividade molar;

c – Concentração da espécie absorvente;

b – Distância percorrida pelo feixe através da amostra, isto é, o percurso ótico da célula;



# Índice Geral

Índice de Figuras	xv
Índice de tabelas	xxi
1. Introdução	1
1.1 Contexto: A indústria têxtil	3
1.2 Os corantes	7
1.3 Processos Oxidativos Avançados	10
1.3.1 O que são?	10
1.3.2 Vantagens de utilização dos Processos oxidativos Avançados (POA)	11
1.3.3 Perspetiva Histórica da utilização dos POA	12
1.3.4 Alternativas à utilização dos POA	13
1.3.4.1 Tratamentos Físicos - Métodos convencionais envolvendo transferência de fase	13
1.3.4.2 Tratamentos Químicos	14
1.3.4.3 Tratamentos Biológico	14
1.3.5 Processos Oxidativos Convencionais	15
1.3.6. Metodologia de Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	16
1.3.6.1 Como funciona	16
1.3.6.2 Limitações do Processo de Fenton	17

1.3.7 Metodologia de Foto-Fenton - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	18
1.3.8 Aplicações dos processos de Fenton e Foto-Fenton no tratamento de efluentes	19
1.4 Espectroscopia UV-Vis	20
1.5 Objetivos Gerais do Trabalho	22
2. Procedimento Experimental	23
2.1 Reagentes	25
2.2 Materiais	26
2.3 Equipamentos	26
2.4 Estrutura do trabalho e Parâmetros avaliados na degradação do corante	28
2.4.1 Verificação das condições ideais para a realização da degradação do corante	28
2.4.2 Verificação das condições que condicionam a normal degradação do corante num sistema não ideal	28
2.4.3 Apresentar uma solução de baixo custo que aproxime os dois sistemas	29
2.5 Preparação das amostras	30
2.5.1 Ensaio Padrão de remediação de Índigo Carmim em água usado o reagente de Fenton	30
2.5.2 Análise de Interferentes prováveis do efeito do reagente de Fenton	32
2.5.2.1 Espectro de absorção do reagente de Fenton	32
2.5.2.2 Ação do Ácido Acético e do hidróxido de sódio sobre o corante	33
2.5.2.3 Comparação do processo com e sem filtração	33
2.5.3 Ensaio específicos	34

2.5.3.1 Verificação das condições ideais para a realização da degradação do corante	34
2.5.3.2 Verificação das condições que condicionam a normal degradação do corante num sistema não ideal	35
2.5.3.3 Apresentar uma solução de baixo custo que aproxime os dois sistemas	36
3. Apresentação e discussão de Resultados	37
3.1 Espectro de absorção do corante Índigo Carmim em água destilada	39
3.2 Verificação de possíveis interferências na reação de Fenton	40
3.2.1 Espectro de absorção do reagente de Fenton	40
3.2.2 Influência da presença de Ácido Acético e de Hidróxido de Sódio sobre a absorção do corante (na ausência do Reagente de Fenton)	41
3.2.3 Estudo do efeito da Filtração	44
3.3 Degradação com o Reagente de Fenton	46
3.4 Comparação do Resultado do Tratamento de Fenton com e sem filtração	47
3.5 Verificação das condições ideais para a realização da degradação do corante	50
3.5.1 Efeito da variação do pH	50
3.5.2 Variação da proporção dos elementos que constituem o reagente de Fenton	54
3.5.3 Determinação do sal de ferro mais adequado a ser usado na reação de Fenton	64

3.5.4 Variação da concentração do corante, face a uma relação fixa entre os dois constituintes do reagente de Fenton	69
3.6 Verificação das condições que condicionam a normal degradação do corante num sistema não ideal	73
3.7 Aplicação do Processo de Foto-Fenton na remediação do Índigo Carmin em água (nas situações mais desfavoráveis do processo de Fenton)	79
3.7.1 Remediação por Foto-Fenton do corante em água do lago, a pH 6 com 7,5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$	80
3.7.2 Remediação por Foto-Fenton do corante em água destilada, a pH 11 com 5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$	86
3.7.3 Remediação por Foto-Fenton do corante em água da torneira, a pH 6 com 7,5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$	93
3.8 Reação de Fenton com Adição Faseada de Reagentes	99
4. Conclusão	103
5. Perspectivas Futuras	109
6. Bibliografia	113

## Índice de Figuras

Fig 1.1 – Imagens de típicas do sector Têxtil: a) Solução de Corante Índigo Carmim, b) preparado Industrial para o tingimento de fibras e o resultado.	3
Fig 1.2 – Distribuição da industrial Têxtil e Vestuário em Portugal	4
Fig 1.3 - Fluxograma resumido de um processo industrial a base Nylon	5
Fig 1.4 – Estruturas moleculares de corantes Indigoides (a) Indigo Blue; (b) Erioglaurine.	8
Fig 1.5 – Estrutura molecular do Corante Índigo Carmim, com a representação do grupo cromóforo.	8
Fig 1.6 -. Planta Indigofera Tinctoria	9
Fig 1.7 – Esquema do funcionamento interno de um espectrofotómetro.	21
Fig 2.1 - a) Espectrofotómetro UV-VIS de duplo feixe (Varian Cary Bio 100); b) Células de quartzo com 1 cm de percurso ótico.	26
Fig 2.2 - a) Lâmpada de vapor de mercúrio 125W (Osram, HQL); b) Arranjo de irradiação (lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W instalada no interior da câmara de interior espelhado, colocada sobre uma placa de agitação magnética; Reator completo).	27
Fig. 2.3 – Solução de corante Índigo Carmim, 20mg/L, preparada num balão volumétrico de 1L.	30
Fig. 2.4 – Solução de Índigo Carmim (20 mg/L), num copo de precipitação de 100 mL, isolado com papel de alumínio.	31
Fig. 2.5 – Fotografia do reator utilizado para a degradação do Índigo Carmim (copo de precipitação, contendo a amostra, devidamente isolado da exposição à luz).	31
Fig. 2.6 - Reator utilizado para a realização dos ensaios de Fenton.	32
Fig. 3.1 - Espectro de absorção molecular do Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada.	39

Fig. 3.2 – Comparação dos espectro de absorção molecular do corante Índigo Carmim em água (20 mg/L) e do reagente de Fenton preparado nas proporções de 7,5 mg de sal de ferro II e 20 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40

Fig 3.3 - Comparação dos espectros de absorção a  $\lambda = 609$  nm, de uma solução de Índigo Carmim (20mg/L), submetida a quatro condições diferentes; Padrão 1 (solução preparada 30 dias antes do ensaio), Padrão 2 (leitura da solução antes da adição dos outros reagentes), a pH 3 (obtido por adição de ácido acético), a pH 6 (o valor de pH da solução preparada apenas com água destilada), a pH 11 (obtido por adição de hidróxido de sódio). 42

Fig 3.4 - Comparação das taxas de degradação a  $\lambda = 609$  nm, num intervalo de tempo de 180 min, de 3 amostras da solução de Índigo Carmim (20 mg/L), a pH 3, 6 e 11, respetivamente. 42

Fig 3.5 - Fotografia das amostras de Índigo Carmim, a pH 3, 6 e 11, após 180 min sob agitação. 43

Fig 3.6 - Fotografia dos filtros após filtragem das amostras de Índigo Carmim, a pH 3, 6 e 11, após 180 min de agitação. 45

Fig 3.7 - Espectro de absorção da degradação da solução do corante Índigo Carmim 20 mg/L, pela ação do reagente de Fenton (7,5 mg de Fe<sup>2+</sup> e 15 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). 46

Fig 3.8 - Comparação das taxas de degradação do corante Índigo Carmim 20mg/L a pH 3, com 7,5 mg de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O e 20 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, antes e após a filtração da amostra. 47

Fig 3.9 - Fotografia do resultado final da degradação do corante Índigo Carmim 20mg/L a pH 3 (ao fim de 10 minutos de ensaio), com 7,5 mg de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O e 20 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a), b) antes e c) após a filtração da amostra. 48

Fig 3.10 - Fotografia do resultado final da degradação do corante Índigo Carmim 20mg/L a pH 11 (ao fim de 10 minutos de ensaio), com 7,5 mg de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O e 20 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a) antes e b) após a filtração da amostra. 48

Fig 3.11 - Espectro de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (7,5 mg de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O e 20µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a (a) pH 3, b) pH 6 e c) pH 11) e respetivas taxas de degradação a (d) pH 3, b) pH 6 e f) pH 11. 51



Fig 3.12 - Comparação das taxas de degradação o Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (7,5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a pH 3, pH 6 e a pH 11. a) escala normal; b) escala expandida.	52
Fig 3.13 - Espectro de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (7,5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a pH 3), a (a) 10 $\mu\text{L}$ , b) 15 $\mu\text{L}$ e c) 20 $\mu\text{L}$ , e respectivas taxas de degradação a (c) 10 $\mu\text{L}$ , e) 15 $\mu\text{L}$ e f) 20 $\mu\text{L}$ .	55
Fig 3.14 - Espectro de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (7,5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a pH 6), a (a) 10 $\mu\text{L}$ , b) 15 $\mu\text{L}$ e c) 20 $\mu\text{L}$ , e respectivas taxas de degradação a (c) 10 $\mu\text{L}$ , e) 15 $\mu\text{L}$ e f) 20 $\mu\text{L}$ .	56
Fig 3.15 - Espectro de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (7,5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a pH 11), a (a) 10 $\mu\text{L}$ , b) 15 $\mu\text{L}$ e c) 20 $\mu\text{L}$ , e respectivas taxas de degradação a (c) 10 $\mu\text{L}$ , e) 15 $\mu\text{L}$ e f) 20 $\mu\text{L}$ .	57
Fig 3.16 - Comparação das taxas de degradação o Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (7,5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 10, 15 e 20 $\mu\text{L}$ ) a (a) pH 3, b) pH 6 e c) pH 11.	58
Fig 3.17 - Espectro de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ ), a pH 3, (a) 5 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; d) 7,5 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , g) 15 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a pH 6, (b) 5 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; e) 7,5 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , h) 15 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a pH 11, (c) 5 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; f) 7,5 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , i) 15 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .	59
Fig 3.18 – Taxa de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ ), a pH 3, (a) 5 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; d) 7,5 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , g) 15 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a pH 6, (b) 5 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; e) 7,5 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , h) 15 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a pH 11, (c) 5 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; f) 7,5 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , i) 15 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .	60
Fig 3.19 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) com 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ , a) 7,5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; b) 10,6 mg de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivas taxas de degradação c) 7,5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; d) 10,6 mg de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .	66
Fig 3.20 - Comparação das taxas de degradação da solução de Índigo Carmim (20 mg/L)) obtidas 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ e com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , num ensaio de 10 min de duração.	67

Fig. 3.21 - Espectros da degradação do Índigo Carmim e respectivas taxas de degradação: a) e d) 10 mg/L, 10 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 3,75 mg de FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O; b) e e) 20 mg/L, 20 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 7,5 mg de FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O; c) e f) 40 mg/L, 40 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 15 mg de FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O.	70
Fig. 3.22 - Comparação das taxas de degradação da solução de Índigo Carmim 10mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L e 10, 20 e 40 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , respetivamente.	71
Fig. 3.23 - Espectros de Absorção da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água destilada e a) pH 3 e b) pH 6 e respetivas taxas de degradação a c) pH 3 e d) pH 6.	74
Fig. 3.24 - Espectros de Absorção da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água da torneira a a) pH 3 e b) pH 6 e respetivas taxas de degradação a c) pH 3 e d) pH 6.	75
Fig. 3.25 - Espectros de Absorção da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água do lago; a) pH 3 e b) pH 6 e respetivas taxas de degradação c) pH 3 e d) pH 6.	76
Fig. 3.26 – Taxas de degradação do corante Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada a) pH 3, b) pH 6, em água da torneira d) pH 3, e) pH 6, água do lago g) pH 3, h) pH 6 e a Comparação das taxa de degradação por solvente c) água destilada, f) água da torneira, i) água do lago, e a comparação das taxas de degradação por pH j) pH 3 e l) pH 6.	77
Fig 3.27 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água do lago a pH 6 por ação do reagente de Fenton (7,5 mg de FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O e 20 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).	80
Fig 3.28 - taxa de degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água do lago a pH 6 por ação do reagente de Fenton (7,5 mg de FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O e 20 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) num ensaio de 20 min.	81
Fig 3.29 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água do lago a pH 6 por ação do Foto- Fenton (7,5 mg de FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O e 20 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).	82
Fig 3.30 - Taxa de degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água do lago a pH 6 por ação do Foto-Fenton (7,5 mg de FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O e 20 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) num ensaio de 20 min.	82
Fig 3.31 - Taxa de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água do lago a pH 6 por ação do Foto-Fenton (7,5 mg de FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O e 20 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) num ensaio de 20 min.	83

Fig 3.32 - Fotografias da evolução do processo de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água do lago após correção do pH da solução de 6 para 3. a) antes da correção, b) 15 min após correção, c) 20 min após correção e d) 100 min após correção.	85
Fig 3.33 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada a pH 11 por ação do reagente de Fenton (5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ ), num ensaio de 20 min.	86
Fig 3.34 - Taxa de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada a pH 11 por ação do reagente de Fenton (5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ ) num ensaio de 20 min.	87
Fig 3.35 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada a pH 11 por ação de Foto-Fenton (5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ com irradiação), na totalidade do ensaio.	88
Fig 3.36 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água destilada a pH 1 por ação de Foto-Fenton (5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ com irradiação), nos primeiros 20 min de ensaio.	88
Fig. 3.37 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água destilada a pH 11 por ação de Foto-Fenton (5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ com irradiação), entre os 20 e os 30 min de ensaio.	89
Fig 3.38 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada a pH 11 por ação de Foto-Fenton (5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ com irradiação), nos últimos 10 min de ensaio.	90
Fig 3.39 - taxa de degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água destilada a pH 11 por ação do Foto-Fenton (5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ com irradiação) num ensaio de 40 min.	90
Fig 3.40 – Fotografia do corante Índigo Carmim (20 mg/L) antes e depois da adição do NaOH.	91
Fig 3.41 - Fotografias da evolução do processo de degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água destilada após correção do pH da solução de 11 para 3. a) antes da correção, b) aos 25 min, c) aos 30 min com a adição de 10 mL de corante Índigo Carmim (20 mg/L) e d) aos 40 min.	92

Fig 3.42 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água da torneira a pH 11 por ação de Foto-Fenton (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação), na totalidade do ensaio. 94

Fig 3.43- Espectro da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) da torneira a pH 6 por ação do Foto- Fenton (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação), nos primeiros 20 min de ensaio. 95

Fig 3.44 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água da torneira a pH 6 por ação do Foto-Fenton (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação), entre os 20 e os 30 minutos de ensaio (após correção do pH). 95

Fig 3.45 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água da torneira a pH 6 por ação do Foto-Fenton (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação), nos últimos 10 min de ensaio (após adição de corante). 96

Fig 3.46 - taxa de degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água da torneira a pH 6 por ação do Foto-Fenton (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação) num ensaio de 40 min. 96

Fig 3.47- Fotografias da evolução do processo de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em da torneira após correção do pH da solução de 6 para 3. a) antes da correção, b) aos 25 min, c) aos 30 min com a adição de 10 mL de corante Índigo Carmim (20 mg/L) e d) aos 40 min. 97

Fig 3.48 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água destilada a pH 11 por ação do reagente de Fenton (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), num ensaio de 20 minutos a) (adição total), b) adição faseada. 99

Fig 3.49 - comparação das Taxas de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada a pH 11 por ação do reagente de Fenton (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 10  $\mu\text{L}$  + 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), num ensaio de 20 min. 100

## Índice de Tabelas

Tab. 1.1 – Principais processos de oxidação química avançada.	10
Tab.1.2 – Processos de oxidação química avançada.	11
Tab. 1.3 – Potenciais normais de redução de algumas espécies químicas.	12
Tab. 1.4 – Métodos físicos de tratamento de efluentes líquidos envolvendo transferência de fase do poluente.	13
Tab. 1.5 – Métodos químicos de tratamento de efluentes líquidos envolvendo formação de novas substâncias menos poluentes.	14
Tab. 1.6 – Métodos tratamentos biológico de tratamento de efluentes líquidos.	14
Tab. 1.7 – Compostos que o reagente de Fenton não oxida.	17
Tab. 3.1 – Tabela resumo dos resultados obtidos em termos de absorvância, e taxa de degradação das amostras apresentadas na figura 3.3 e 3.4.	43
Tab. 3.2 - Tabela resumo dos resultados obtidos em termos de absorvância e Taxa de degradação das amostras.	52
Tab 3.3 - Tabela resumo dos resultados obtidos na variação do volume de $H_2O_2$ para uma massa de 7,5 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , em termos de absorvância, e Taxa de degradação das amostras.	61
Tab. 3.4 - Tabela resumo dos resultados obtidos na variação da massa de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ para um volume de 20 $\mu L$ $H_2O_2$ em termos de absorvância, e Taxa de degradação das amostras.	61
Tab.3.5 - Tabela resumo dos resultados obtidos nos ensaios de comparação do rendimento do processo de Fenton com os dois sais de ferro II ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , e $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ), utilizando 20 $\mu L$ de $H_2O_2$ e 20 mg/L de Índigo Carmim.	67

Tab. 3.6 - Identificação da relação entre os constituintes do reagente de Fenton, para três concentrações diferentes do corante Índico carmim. 69

Tab.3.7 - Tabela resumo dos resultados obtidos nos ensaios de verificação da reprodutibilidade na relação entre os elementos do reagente de Fenton, para diferentes concentrações de corante. 71

Tab. 3.8 - Tabela resumo das taxas de degradação observadas, na degradação do Índigo Carmim (20mg/L), em água destilada, água da torneira e água do lago, a pH 3 e 6. 78

## 1. Introdução





## 1.1 Contexto: A indústria têxtil

A indústria Têxtil assume maior dimensão com a introdução em Portugal da máquina a vapor no século XIX, este fator em conjugação a possibilidade de realizar e um melhor aproveitamento dos recursos minerais (cobre, ferro e carvão), oferecida pelos governos liberais que conferiram 600 licenças para a exploração mineira foi decisivo para a sua consolidação. Até aqui Portugal estava muito dependente da produção estrangeira nomeadamente da Inglaterra e da França. Esta situação foi alterada com as reformas económicas introduzidas pelo Marques de Pombal, no reinado D. José I (Ramos, 2009), que ao condicionaram a importação de certos produtos, permitiram a sua implementação e desenvolvimento.

A Indústria Têxtil foi um dos principais motores de desenvolvimento regional e foi, em termos históricos, um fator predominante no crescimento de algumas cidades (Ingerson, 1982).

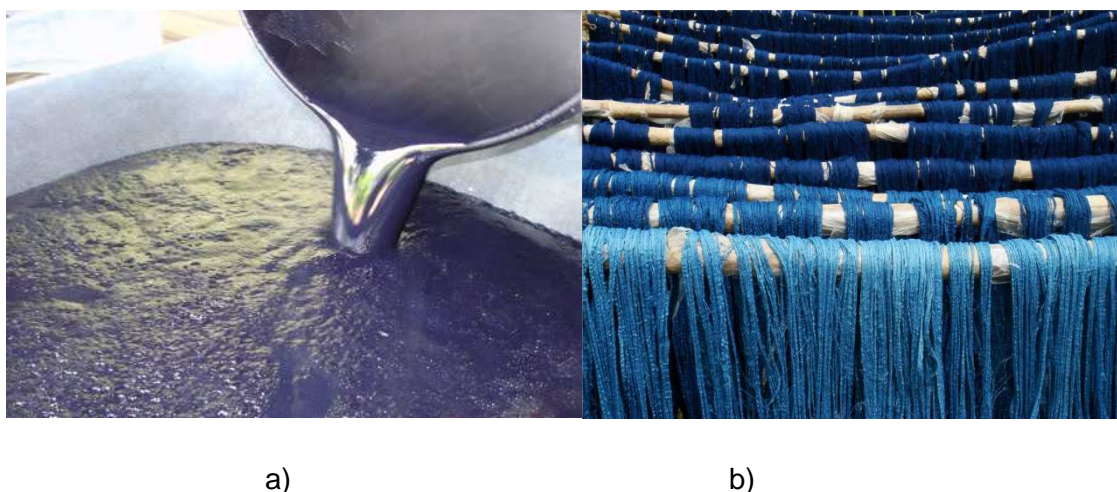


Fig 1.1 – Imagens de típicas do sector Têxtil: a) Solução de Corante Índigo Carmim, b).preparado Industrial para o tingimento de fibras e o resultado.

Esta indústria assume um papel de maior destaque em localidades com acesso a cursos de águas, pelas facilidades hídricas associadas a produção de energia e ao fornecimento de água nas diferentes fases dos processos industriais associados (Costa 2008). Por outro lado surgem ainda as vantagens associadas as facilidades de transporte das matérias-primas e dos produtos acabados.

Estes pontos associados às fortes tradições de produção caseira de fiação e tecelagem do linho e da lã (Costa, 2008) ajudam a compreender a razão da indústria

têxtil se encontrar tão bem estabelecida no Vale do Ave e apresentar uma tão grande implementação no Minho.

Atualmente indústria têxtil e vestuário é uma das mais produtivas no país, assumindo assim um papel relevante em termos de emprego e peso económico em especial no norte de Portugal, nomeadamente Porto, Braga e Guimarães e em alguns pólos importantes como na Covilhã e em Portalegre. “(ATP – Associação Têxtil e Vestuário de Portugal, 2013) como se observa na Fig 1.2.

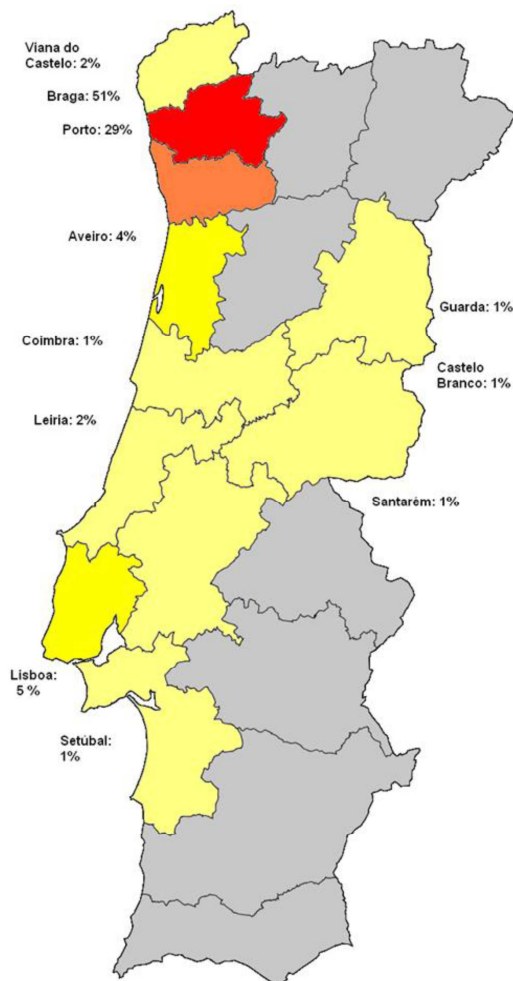


Fig 1.2 – Distribuição da industrial Têxtil e Vestuário em Portugal (ATP – Associação Têxtil e Vestuário de Portugal, 2013)

Associada à indústria Têxtil podem distinguir-se dois sectores, o sector têxtil e o sector de vestuário (CENIT - Centro de Inteligência Têxtil, 2009).

O setor têxtil prende-se com o processo de obtenção das fibras, dos fios e dos tecidos, bem como com os processos de tingimento e ultimação (Fig 1.1), por outro lado

o setor de vestuário relaciona-se com a transformação do material têxtil em vestuário, englobando o corte e confecção, bem com o acabamento das peças de vestuário (CENIT - Centro de Inteligência Têxtil, 2009).

O processo industrial pode variar consoante o tipo de tecido e da matéria-prima utilizada, pelo que a título de exemplo apresento uma figura representativa de um processo a base de nylon (Neto, 2014).

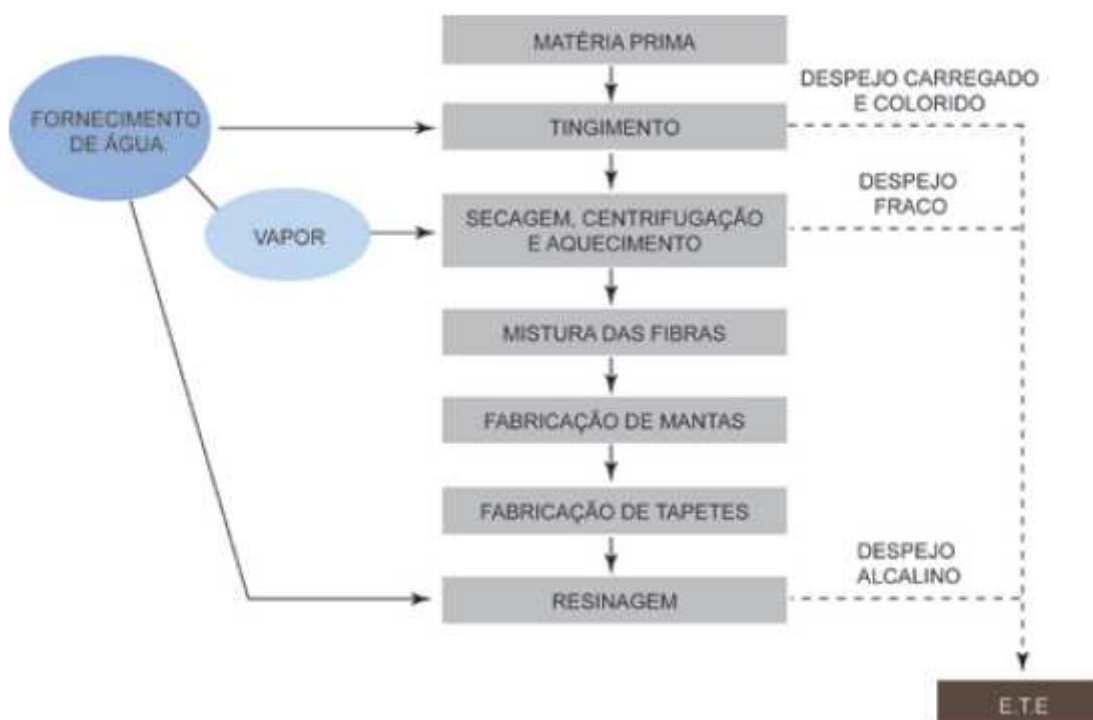


Fig 1.3 - Fluxograma resumido de um processo industrial a base Nylon

Como se pode ver pela figura anterior, tanto pelo processo produtivo, que origina uma grande quantidade de resíduos, como pelo tipo contaminante que se forma, esta indústria é também uma das mais importantes fontes de poluição dos cursos de água em todo o mundo (Oliveira et al, 2012; Chequer et al, 2013; Soares, 2013).

. Embora este trabalho se centre na eliminação de um subproduto gerando como consequência do tingimento torna-se evidente da água no processo, desde modo, torna-se pertinente o desenvolvimento de tecnologia específica que, uma vez identificado o problema devido à natureza específica da poluição gerada pelos efluentes da indústria têxtil, ofereça uma resposta eficaz (Oliveira et al 2012).

Os corantes utilizados nesta atividade, são perceptíveis e poluentes mesmo em concentrações relativamente baixas sendo por isso nocivos ao meio ambiente (Chequer et al, 2013; Soares, 2013). Em termos de perceptividade, a sua cor forte diminui a transparência dos cursos de água, levantando problemas de eutrofização da biótica aquática; para além disso são frequentemente tóxicos e podem gerar por processos naturais, outras espécies químicas igualmente (ou mais) tóxicas, sendo algumas delas até mesmo carcinogénicas. (Silva et al, 2007; Maia, 2013)

Embora com o passar dos anos, a indústria Têxtil, tenha vindo a diminuir o seu peso na produção nacional, por um lado como resultado dos constrangimentos económicos que afetam toda a Europa e por outro como consequência da queda das barreiras ao comércio internacional, a redução da quantidade de efluentes produzidos, não implica a eliminação de um problema. Por outro lado este pode no futuro agravar-se uma vez que este sector tem feito um esforço para se reestruturar, reorganizar e modernizar para dar resposta a um mercado cada vez mais competitivo com pressões criadas por economias com mão-de-obra mais barata. (Vasconcelos, 2006).

Esta Indústria representa hoje em dia um sector que se desenvolve cada vez mais centrado não só nas necessidades do país, como também nas tendências, em termos de moda, da comunidade Internacional. (ATP – Associação Têxtil e Vestuário de Portugal, 2013).

## 1.2 Os corantes

Os corantes são substâncias que têm a capacidade de se ligarem com as fibras têxteis e conferirem-lhes cor ao controlarem a reflexão da luz, emitindo energia luminosa nos comprimentos de onda apropriados para obter as cores desejadas. (Zollinger et al, 1991)

Estima-se que o processo de tingimento seja usado há mais de 2000 anos em países como a China, Índia e Egipto, utilizando sempre substâncias de origem natural que se adsorviam em fibras também estas naturais (Araujo, 2005; Oliveira et al, 2012).

Os primeiros corantes eram pouco duráveis embora menos poluentes que os atuais (Guaratini, 2000), por serem de origem natural e usarem métodos pouco expeditos de ligação às fibras existentes. Deste modo tinham inicialmente de ser tratadas com mordentes, estes sim, bastante poluentes. Entre outros encontravam-se substâncias como alumínio e o ferro.

Com o desenvolvimento e uso das fibras manufaturadas em larga escala, que se verificou no início do século XX, observou-se em paralelo um rápido desenvolvimento na química dos corantes.

Sendo a Anilina o primeiro corante sintético, produzido em 1856 por W. H. Perkin, verifica-se que pouco depois com a revolução industrial se massifica a sua utilização (Guaratini, 2000, Roberts, 1977).

Estes novos corantes sintéticos permitem três tipos de tingimento, distinguindo-se pelo momento em que são adicionados à fibra. Deste modo temos: o tingimento antes de se formar o fio, após a sua formação ou o tingimento em tecido (Guaratini, 2000)

Qualquer processo de tingimento implica a penetração do corante na fibra, para que a fixação seja a mais duradoura possível e para que se possa verificar o mínimo de perda de cor.

Os corantes são substâncias que essencialmente absorvem energia na zona do visível do espectro electromagnético. Possuem na sua estrutura, eletrões que, ao receberem energia com determinados comprimentos de onda vão passar ao estado excitado em orbitais superiores (Skoog, 2007). Retiram assim estas gamas de energia, do espectro de radiações com que são irradiadas, refletindo as restantes, que ao serem detetadas pelo olho humano são identificadas pelo cérebro como cores diferentes. Os eletrões que desempenham esta função pertencem ao grupo cromóforo da molécula do corante (Zollinger, 1991, McLaren, 1986, Hunger, 2003)

A pesquisa nesta área tem incidido na descoberta de novos grupos cromóforos que permitam uma maior gama de cores, permitindo assim a utilização de uma menor quantidade de corantes para o efeito, obtendo-se também uma maior Solidez do corante.

Exemplos de estruturas típicas são apresentados na Fig. 1.3

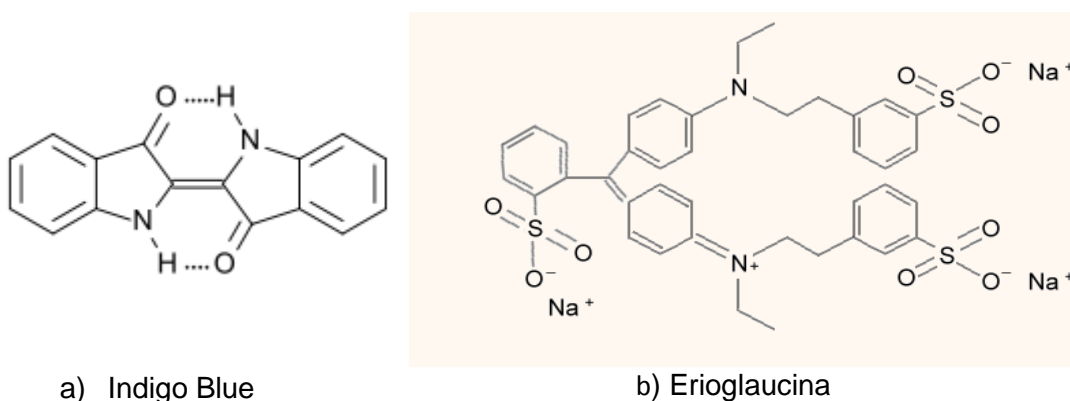


Fig 1.4 – Estruturas moleculares de corantes Indigoides (a) Indigo Blue; (b) Erioglaucina

O Índigo Carmim é um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil no entanto também pode também ser encontrada na indústria da celulose e do papel. (Saggiaro, 2014, Pavanelli, 2010 e Maia, 2013, Hunger, 2003)

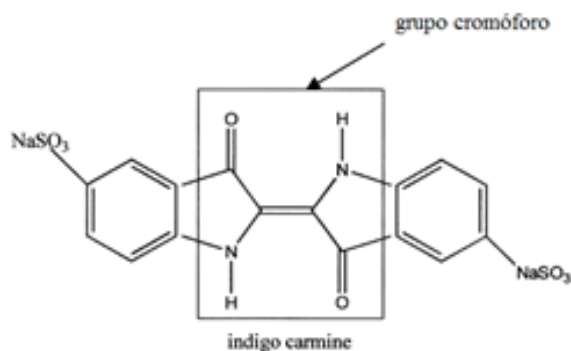


Fig 1.5 – Estrutura molecular do Corante Índigo Carmim, com a representação do grupo cromóforo

O índigo carmim é um dos três corantes naturais conhecidos à mais tempo, deriva de uma planta (*Indigofera Tinctoria*), e é utilizado na Índia à milhares de anos, tendo chegado à Europa pela mão de comerciantes (Smith, 2008)



Fig 1.6 -. Planta *Indigofera Tinctoria*

Em termos toxicológicos o Índigo Carmim é:

Altamente tóxico, podendo causar irritações na pele e na córnea. Pode ser adsorvido pela pele.

Possui propriedades cancerígenas e que interferem no desenvolvimento neural; e o seu consumo pode ser fatal.

Induz a ocorrência de tumores nos locais de aplicação e, quando administrado por via intravenosa, pode causar hipertensão grave, doenças cardiovasculares e problemas respiratórios (Othman et al, 2007)

### 1.3 Processos Oxidativos Avançados

#### 1.3.1 O que são?

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são métodos que permitem transformar a maioria dos contaminantes orgânicos, degradando-os em compostos mais simples (no limite  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), através da utilização de espécies oxidativas transitórias, tais como os radicais hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ). Estes radicais têm um potencial de oxidação de 2,8 eV apenas menor que o do flúor, a espécie mais oxidante, que é de 3,06 eV (Takashina, 2013). Estes processos são não seletivos, e podem degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso podem atuar em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (Teixeira, e Jardim, 2004).

Os radicais hidroxilo podem ser gerados através de reações que envolvem oxidantes fortes como o ozono ( $\text{O}_3$ ), o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ou semicondutores como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), e o Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ ) (Teixeira e Jardim, 2004, Saggiaro et al, 2011; Khataee, 2010).

Tab. 1.1 – Principais processos de oxidação química avançada (Gama, 2012).

Processos Oxidativos Avançados				
Ozonação	Fotólise de $\text{H}_2\text{O}_2$	Reagente de Fenton	Foto-Fenton	Fotocatálise
$\text{O}_3/\text{UV}$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$	$\text{TiO}_2/\text{UV}$ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Estes processos podem ocorrer com ou sem irradiação.

Os processos que utilizam catalisadores, ocorrem na interface de duas fases e são então chamados de Heterogéneos e os que não utilizam são denominados de Homogéneos, pois todos os intervenientes no processo se encontram na mesma fase.



Tab.1.2 – Processos de oxidação química avançada (Teixeira e Jardim, 2004)

Processos Oxidativos Avançados			
HOMOGÊNEOS		HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cat./UV	Electro-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	Cat./ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)		

### 1.3.2 Vantagens de utilização dos Processos oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados apresentam vantagens em relação aos tratamentos convencionais aplicados a tratamento de efluentes líquidos, uma vez que permitem a degradação dos compostos poluentes, podendo promover até, a sua mineralização em vez de apenas assegurarem a sua transferência de fase (Teixeira, e Jardim, 2004, Dantas, 2005).

Os POA transformam assim compostos refratários ou produtos orgânicos persistentes (POP), em compostos biodegradáveis e podem ser utilizados em processos de pré e pós tratamento (Teixeira e Jardim, 2004 e Dantas, 2005).

Os oxidantes utilizados são extremamente fortes (Tabela 1.2) e apresentam uma cinética de reação extremamente elevada (Teixeira e Jardim, 2004, Dantas, 2005).

Geralmente não necessitam de pós tratamentos muito complexos por não originarem subprodutos difíceis de eliminar por processos físicos (Teixeira e Jardim, 2004, Dantas, 2005).

Os Processos Oxidativos Avançados melhoram as qualidades estéticas da água tratada, são processos mais simples que utilizam menos energia, e que podem ser realizados no local onde o efluente é produzido e libertado (Teixeira e Jardim, 2004, Dantas, 2005; Azevedo, 2009)

Tab. 1.3 – Potenciais normais de redução de algumas espécies químicas (Domenech, *et al.*, 2001)

Espécies químicas	Potencial de redução/eV a 25°C Com referência ao eléctrodo normal de hidrogénio
F	3,06
OH <sup>•</sup>	2,80
O	2,42
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
KMnO <sub>4</sub>	1,67
Cl <sub>2</sub>	1,36

### 1.3.3 Perspetiva Histórica da utilização dos POA

A utilização de oxidantes fortes no tratamento de águas é bastante antiga, sendo que a primeira utilização do ozono como desinfetante terá sido em 1886, por De Meritens, no entanto apenas em 1973 foi utilizada a terminologia “*Tecnologias de Oxidação Avançada*” (Teixeira e Jardim, 2004).

No entanto em 1972, já se encontra referência a Fujishima e Honda que descrevem a oxidação da água em suspensão de TiO<sub>2</sub> gerando hidrogénio e oxigénio. Em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogénea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (Fujishima, 2000; Gálvez et al, 2001).

Desde então são conhecidas quatro etapas de desenvolvimento, sendo a primeira entre 1976 e 1985, em que os poucos trabalhos científicos não apresentam aplicabilidade pratica. Entre 1985 e 1990, numa segunda fase de desenvolvimento, surge um crescente número de investigadores com a ideia de que esses processos representam um método universal de degradação de contaminantes, enquanto numa terceira etapa, na segunda metade da década de noventa, surgem resultados contraditórios, gerando debates entre as suas aplicações e suas as limitações e inconvenientes. A quarta etapa, a atual, apresenta uma visão mais realista das verdadeiras possibilidades desta tecnologia, onde um estudo adequado pode traduzir-se por uma aplicação viável e economicamente competitiva (Gálvez et al, 2001).

### 1.1.1. Alternativas à utilização dos POA

#### 1.3.4.1 *Tratamentos Físicos - Métodos convencionais envolvendo transferência de fase*

A alternativa aos processos oxidativos avançados são os métodos mais comuns de tratamento de efluentes, que normalmente envolvem a transferência de fase do poluente (Gama, 2012, Eckenfelder, 2000, Davis 1998).

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes embora retirem da solução quantidades significativas dos elementos contaminantes, na realidade não os destroem, antes os concentram numa fase. Deste modo, são obtidas duas fases, a primeira constituída por água limpa e a segunda por um resíduo altamente concentrado no poluente ou poluentes removidos (Gama, 2012, Eckenfelder, 2000, Davis 1998). São normalmente processos físicos de tratamento, e na Tabela 1.4 encontram-se listados alguns dos mais importantes (Gama, 2012).

Tabela 1.4 – Métodos físicos de tratamento de efluentes líquidos envolvendo transferência de fase do poluente (Gama, 2012; Metcalf e Eddy, 2003)

Precipitação	Coagulação	Coagulação	Floculação
Sedimentação	Flotação	Flotação	Filtração
Ultrafiltração	Uso de membranas	Uso de membranas	Adsorção de orgânicos e inorgânicos
Air-stripping	Centrifugação	Centrifugação	Osmose reversa
Decantação	Destilação	Destilação	Evaporação.

#### 1.3.4.2 Tratamentos Químicos

Na Tabela 1.5 encontram-se listados alguns dos mais importantes tratamentos químicos (Gama, 2012, Baird, 1999, Kiely 1998).

Tabela 1.5 – Métodos químicos de tratamento de efluentes líquidos envolvendo formação de novas substâncias menos poluentes (Gama, 2012, Baird, 1999, Kiely 1998).

Catálise	Hidrólise	Neutralização
Oxidação	Redução	Precipitação
Fotólise	Ozonólise	

#### 1.3.4.3 Tratamentos Biológico

Na Tabela 1.6 encontram-se listados alguns dos mais importantes tratamentos biológicos. (Gama, 2012 Baird, 1999, Kiely 1998).

Tabela 1.6 – Métodos tratamentos biológico de tratamento de efluentes líquidos (Gama, 2012 Baird, 1999, Kiely 1982).

Lamas activadas	Lagoa de oxidação	Tratamento enzimático
Digestão anaeróbica		

Reconhecendo a sua relevância e aplicabilidade torna-se no entanto claro que alguns destes métodos produzem um resíduo que por sua vez tem de ser tratado. Para além disso não são capazes de tratar alguns compostos mais resistentes, que por exemplo resistem à degradação biológica ou que destroem os próprios leitos de tratamento biológico. Para compostos desse tipo, torna-se necessário a existência de métodos de tratamento alternativos capazes de destruir esse tipo de compostos.

### 1.3.5 Processos Oxidativos Convencionais

Os processos oxidativos são métodos que apresentam com vantagem a possibilidade de destruir os poluentes orgânicos e não transferi-los de fase. A mineralização dos poluentes pode ocorrer por processos físicos, químicos ou biológicos, sendo que destes os mais comuns são a inceneração e tratamento biológico.

A incineração submete os compostos orgânicos a altas temperaturas, e tem com vantagem o método oxidativo mais conhecido, a combustão. Pode ser utilizado para o tratamento de resíduos em geral (Teixeira, 2004), no entanto apresentam como desvantagens o custo e a dificuldade de operação, devido às temperaturas envolvidas, geralmente superiores a 850 °C. Este método requer grandes quantidades de energia e não se apresenta como o mais adequado para tratar de soluções aquosas (Teixeira, 2004). É também considerado com desvantagem o fato de não ser um método seletivo, uma vez que incinera todo o material e não apenas o contaminado, além do fato de se encontrar associado à formação de compostos mais tóxicos, pois transforma bifenilos policlorados (PCBs) em dioxinas (Teixeira e Jardim, 2004).

O tratamento biológico, é por sua vez apresentado com uma técnica de baixo custo, com maior versatilidade na oxidação de poluentes. Neste tipo de tecnologia a utilização de microrganismos, nomeadamente bactérias, promovem a oxidação da matéria orgânica, promovendo a sua conversão a constituintes inorgânicos inócuos. Embora muito utilizado, devido a seu baixo custo, levantam no entanto algumas dificuldades operacionais, nomeadamente o fato de serem sensíveis as condições ambientais e às características específicas de alguns efluentes, como por exemplo presença de materiais tóxicos e não biodegradáveis (Silva, 2007). Por outro lado geram grandes quantidades de biomassa e são processos muito lentos (Teixeira e Jardim, 2004), levantam ainda grandes dificuldades na eliminação das lamas produzidas, e apresentam uma pequena faixa de pH e temperatura, na qual são ativos (Castro, 2001).

Embora os processos oxidativos seja amplamente aceites no que se refere a proteção do meio ambiente, podem em certas condições produzir substâncias recalcitrantes e ainda algumas mais tóxicas que o composto inicial (Teixeira e Jardim, 2004).

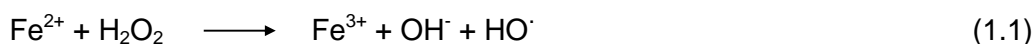
### 1.3.6 Metodologia de Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

#### 1.3.6.1 Como funciona

Este método foi inicialmente descoberto por H.J. Fenton em 1894, que identificou a possibilidade do peróxido de Hidrogénio poder ser ativado por  $\text{Fe}^{2+}$  na oxidação do ácido tartárico (Teixeira e Jardim, 2004; Brito et al, 2012; Gama, 2012 Pignatello, 2006).

A metodologia de Fenton, baseia-se na ocorrência de uma reação – a Reação de Fenton.

O processo baseia-se na formação de radicais hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ) resultantes da decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio em meio ácido (1.1).

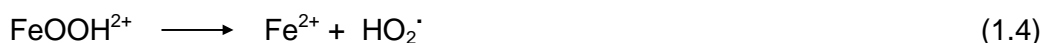


Por outro lado na ausência de um substrato alvo os radicais hidroxilo oxidam o  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  e à formação de mais iões hidróxido ( $\text{HO}^-$ ) (2).



É importante compreender que as espécies férricas ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) existem em solução combinadas com a água, na forma de aquo-complexos.

Os iões de ferro em solução podem decompor cataliticamente o  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  (1.3 a 1.7).





A formação do radical hidropéroxilo ( $\text{HO}_2^{\cdot}$ ) é indesejada porque o seu potencial normal de redução é inferior ao do radical hidróxilo. Este radical forma-se preferencialmente quando o peróxido de hidrogénio se encontra em excesso na solução. Qualquer reação que ocorra em simultâneo pode no entanto diminuir a degradação do substrato alvo. (Brito et al 2012; Gama, 2012; Nogueira, 2007).

Os radicais hidróxilo não se formam na ausência de ferro, no entanto vários estudos apontam para uma razão ideal de 1:5, entre  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , uma vez que a partir de determinados valores o aumento da quantidade de ferro, mantendo o volume de peróxido constante, não aumenta o valor da degradação (Castro et al, 2001)

#### 1.3.6.2 Limitações do Processo de Fenton

Uma das limitações do processo de Fenton centra-se na curta banda de pH onde se pode obter maiores taxas de eficiência de reação, em virtude da necessidade de minimizar a formação do precipitado coloidal de hidróxido de ferro III ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), cuja eliminação acrescenta um custo elevado ao processo (Gama, 2012)

Por outro lado apesar do seu elevado poder oxidante, é possível listar alguns dos compostos que não se degradam por ação do reagente de Fenton. (Machulek et al, 2012)

Tabela 1.7 – Compostos que o reagente de Fenton não oxida (Castro et al, 2001).

Ácido acético	Ácido Oxálico
Acetona	n-parafinas
Tetracloreto de carbono	Tetracloroetano
Clorofórmio	Tricloroetano
Ácido Maleico	Ácido Malónico

Como foi referido é fundamental para o processo de Fenton a eliminação dos iões hidróxido em solução em (1.1), deste modo é essencial a utilização de um ácido que

permita a acidificação da solução sem introduzir em solução, íões que interfiram na reação. Logo a escolha do ácido será feita em função da tabela anterior.

Em condições reais poderá ser importante a utilização de uma solução tampão que fixe o valor pH em valores que se situem entre 2 e 3, logo a escolha deve ter também em consideração a necessidade de um ácido fraco e acessível. Em alternativa deve-se apresentar um método de monitoramento para avaliar a necessidade de acrescentar mais ácido ou uma base para estabilizar os valores de pH.

No caso das análises realizadas neste trabalho não foi necessário este controlo na medida em que: o processo estabilizava em termos de resultados ao fim de um minuto; os reagentes eram consumidos e ainda porque a amostra era demasiado pequena para que as alterações se apresentassem demasiado significativas.

De qualquer forma este fator foi confirmado em alguns ensaios.

### 1.3.7 Metodologia de Foto-Fenton - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$

A degradação de compostos orgânicos sob a irradiação UV, na presença de íões de ferro II ou III em meio ácido pode resultar na produção de mais radicais hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ) responsáveis pela reações de oxidação (Nogueira, 2007, Saggioro, 2012, Machulek et al, 2012; Kavitha, 2004; Malato, 2007, Rauf, 2009).

Com o aumento do pH ocorre a hidrólise um complexo de hidróxido de ferro III

A primeira reação de hidrólise encontra-se a seguir representada (1.8).



Quando os complexos de Ferro III, são irradiados, observa-se a sua redução a Ferro II



O íão  $\text{Fe}^{2+}$ , gerado neste processo, quando na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , reage dando sequencia ao processo de Fenton, de acordo com a equação (1.1). Neste contexto, este



processo pode ser observado com um ciclo de regeneração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução.

### **1.3.8 Aplicações dos processos de Fenton e Foto-Fenton no tratamento de efluentes**

A natureza indeterminada de um efluente, influencia muitas vezes a eficiência dos processos convencionais de tratamento. Na indústria têxtil é comum o uso de um conjunto de compostos orgânicos, como por exemplo o EDTA, corantes, tensioativos e alguns metais, que afetam a fauna e flora dos cursos de água, onde os efluentes são despejados. A presença destes compostos pode também funcionar como interferentes do processo de tratamento (Nogueira, 2007, Machulek et al, 2012; Hincapie, 2005).

Como foi referido anteriormente, os métodos convencionais desempenham um papel importante na remoção de alguns desses “elementos”, no entanto para a remoção da cor, que normalmente é devida à presença de compostos corantes de estrutura molecular muito estável e difícil de quebrar, ou em situações em que é necessário melhorar as qualidades estéticas do efluente, torna-se necessário a aplicação de processos complementares, como por exemplo os Processos de Fenton e Foto-Fenton (Nogueira, 2007, Machulek et al, 2012, Soon et al, 2011, Ulmar et al, 2010, Gogate et al 2004).

## 1.4 Espectroscopia UV-Vis

Num espectrofotômetro, a lâmpada produz uma radiação com um comprimento de onda específico que ao irradiar uma amostra é parcialmente absorvida por esta, de acordo com a Lei de Lambert - Beer (Gonçalves, 1942; Pavanellil, 2010; Skoog, 2007; Griffiths, 1976), podendo por isso fornecer-nos informação acerca da concentração de um soluto presente na amostra.

Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se que:

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon b c \quad (1.10)$$

Em que:

**A** é a absorvância;

**I<sub>0</sub>** é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra;

**I** é a intensidade da radiação que emerge da amostra;

**ε** -absortividade molar;

**c** é a concentração da espécie absorvente;

**b**, a distância percorrida pelo feixe através da amostra, isto é, o percurso ótico da célula;

A absortividade molar (ε) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente.

O espectrofotômetro ao produzir luz, permite que esta passe por monocromador onde ocorre a sua difração. A partir deste ponto é apenas necessário controlar a sua passagem pelo seletor de comprimento de onda, irradiando a amostra com apenas um comprimento de onda à vez (fig. 1.5). O varrimento do espectro visível permite-nos observar a interação das diferentes radiações com as espécies em solução (e que neste trabalho serão simultaneamente as substâncias que se degradam e as que se formam no processo de degradação).

Como resultado dessa interação, radiação/substrato, obtém-se um espectro de absorção da radiação que atravessa amostra.

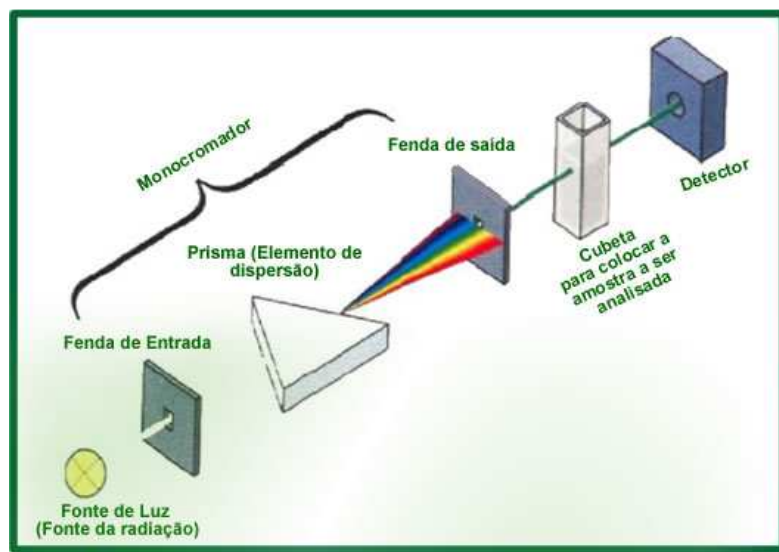


Fig 1.7. Esquema do funcionamento interno de um espectrofotômetro.

Apesar de ser possível conhecer a concentração do corante, escolheu-se, no entanto acompanhar a degradação do corante relacionando em termos percentuais deste modo a degradação do corante foi seguida através da diminuição da absorvância máxima da amostra no visível ao longo do tempo de progresso da reação de degradação de acordo com a seguinte equação:

$$T_x = \left[ 1 - \left( \frac{A_x}{A_0} \right) \right] \times 100 \quad (1.11)$$

Sendo:

$A_x$  – valores de absorvância ao comprimento de onda máximo de absorção do corante no visível (609 nm) em diferentes momentos do processo de degradação do corante

$A_0$  = valor de absorvância correspondente comprimento de onda máximo de absorção do corante antes do tratamento

$T_x$  – taxa de degradação do corante.

## 1.5 Objetivos Gerais do Trabalho

Este trabalho pretende aperfeiçoar um processo, simples de degradação de corantes Indigóides, utilizando reagentes de baixa toxicidade e de baixo impacto económico para as empresas. Pretende-se usar um processo que não comprometa economicamente a produção, permitindo que o produto final, menos poluente, seja competitivo nos mercados internacionais.

O processo de tratamento selecionado foi a degradação recorrendo a Processos Oxidativos Avançados (POA), utilizando o reagente Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ).

O corante em estudo foi o Índigo Carmim que serve deste modo, de corante indigóide modelo.

Pretende-se que o estudo, aqui apresentado, possa vir a oferecer um método de remediação dos efluentes da indústria têxtil, que pode posteriormente ser testado em corantes de outra natureza.

## 2. Procedimento Experimental



## 2.1 Reagentes

Como catalisador foi utilizado o reagente de Fenton, que resulta da combinação de um sal de Ferro II com peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Panreac, 30%, 100V. Os sais de ferro utilizados foram Sulfato de ferro II heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278,006 \text{ g/mol}$ ) e Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $M(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 392,125 \text{ g/mol}$ ), ambos da José Manuel Gomes dos Santos, p.a..

Utilizou-se sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) (José Manuel Gomes dos Santos, p.a.), para tentar parar a reação de Fenton, eliminando a ação do peróxido de hidrogénio que ainda se encontrava em solução, para que deste modo o tempo de leitura correspondesse ao término da atividade deste reagente na amostra (Castro, 2001).

Usou-se ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (José Manuel Gomes dos Santos, p.a.), na acidificação das amostras utilizadas nos ensaios a pH 3.

Utilizou-se Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ ; Panreac, 98%), para os ensaios a pH 11.

O corante utilizado foi o Índigo Carmim ( $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ;  $M(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2) = 466,36 \text{ g/mol}$ );

Água Destilada produzida no Laboratório (destilador de água Bicasa Mody 2).

Para filtrar as amostras utilizaram-se, papel de filtro (Whatman 42, 110mm) e membrana de celulose ( $\varnothing = 47\text{mm}$ ); para acertar o pH, papel indicador de pH (Fioroni).

## 2.2 Materiais

Na preparação das amostras de Índigo Carmim e nos ensaios de degradação do mesmo foi usado material de vidro corrente de laboratório.

## 2.3 Equipamentos

Durante os ensaios de degradação as amostras foram mantidas sob agitação constante, utilizando agitadores magnéticos e placas de agitação (SBS, A06).

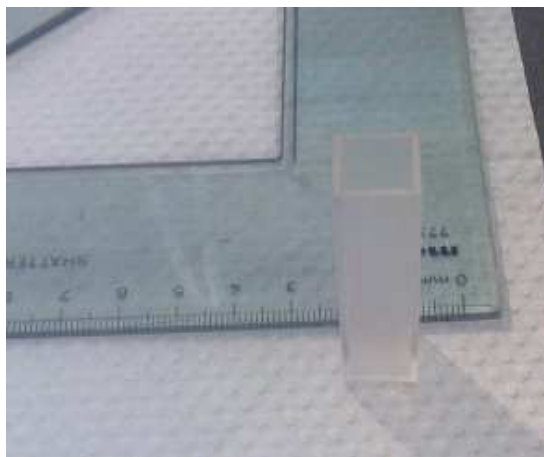
Na “pesagem” dos reagentes utilizou-se uma balança analítica de precisão com 4 casas decimais (OHAUS, AS120). Usou-se ainda para acerto do pH, em alguns ensaios o medidor de pH (HANNA HI 9810 pH- Ec-TDS Meter).

Os espectros de absorção das amostras de corante sem e com o reagente de Fenton, foram registados num Espectrofotómetro UV-VIS de duplo feixo (Varian Cary Bio 100; Figura 2.1a), utilizando células de quartzo com 1 cm de percurso ótico (Figura 2.1b).

Todos os espectros de ultravioleta visível foram registados de 200 a 800 nm.



a)



b)

Fig 2.1 - a) Espectrofotómetro UV-VIS de duplo feixo (Varian Cary Bio 100); b) Células de quartzo com 1 cm de percurso ótico.



Os volumes de peróxido de hidrogénio foram medidos com uma micropipeta automática de precisão (Nahita 6600 series), de 50 $\mu$ L.

As amostras foram centrifugadas utilizando Centrífuga (Sigma, 2K15) e pela Centrífuga de mesa (J.P. Selecta, Modelo Angular).

A irradiação das amostras, nos ensaios de Foto-Fenton foi feita com uma lâmpada de vapor de mercúrio 125W (Osram, HQL), num arranjo de irradiação apresentado na Figura 2.2.



a)



b)

Fig 2.2 - a) Lâmpada de vapor de mercúrio 125W (Osram, HQL); b) Arranjo de irradiação (lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W instalada no interior da campânula de interior espelhado, colocada sobre uma placa de agitação magnética; Reator completo)

## **2.4 Estrutura do trabalho e Parâmetros avaliados na degradação do corante**

Este estudo está dividido em 3 partes:

- Verificação das condições ideais para a realização da degradação do corante.
- Verificação das condições que condicionam a normal degradação do corante num sistema não ideal.
- Apresentar uma solução de baixo custo que aproxime os dois sistemas.

### **2.4.1 Verificação das condições ideais para a realização da degradação do corante**

Observou-se a degradação do corante numa solução de água destilada, segundo os seguintes parâmetros:

- Variação de pH;
- Variação da proporção dos elementos que constituem o reagente de Fenton (concentração de sal de ferro II e volume de peróxido de hidrogénio);
- Determinação do sal de ferro mais adequado; seleção de entre dois disponíveis:
  - Sulfato de Ferro II heptahidratado ( $\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ );
  - Sulfato de ferroso amoniacal (Sulfato de ferro II e amónio, hexahidratado -  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , também designada por sal de Mohr);
- Variação da concentração do corante, face a uma relação fixa entre os dois constituintes do reagente de Fenton.

### **2.4.2 Verificação das condições que condicionam a normal degradação do corante num sistema não ideal**

No ponto anterior observou-se a degradação do Índigo Carmim em condições ideais, uma vez que o estudo foi conduzido em água destilada. Numa água real existem outros constituintes que podem interferir na reação de Fenton. Por isso tendo como amostra com a mesma concentração de corante, utilizou-se a água da torneira e posteriormente a água do lago como solvente.

Nestas duas águas estudou-se a degradação do corante, considerando relação ideal dos elementos do reagente de Fenton encontrada em 3.5.2.

### **2.4.3 Apresentar uma solução de baixo custo que aproxime os dois sistemas**

Foram ainda consideradas, as seguintes variáveis:

- a adição gradual de peróxido de hidrogénio.
- maior tempo de análise.

Foi ainda efetuada a degradação utilizando o Foto-Fenton, considerando se existiriam melhorias para os ensaios com menor rendimento em cada um dos meios testados, isto é, água destilada, água da torneira e água do lago.

## 2.5 Preparação das amostras

Descreve-se de seguida o procedimento geral de preparação de amostras para tratamento de Índigo Carmim em água com o reagente de Fenton, a que chamamos “ensaio padrão”. De seguida apenas se referem as alterações a esse procedimento.

### 2.5.1 Ensaio Padrão de remediação de Índigo Carmim em água usado o reagente de Fenton

A degradação do Índigo Carmim foi testada para uma solução aquosa de corante com concentração de 20 mg/L. Todas as soluções foram inicialmente preparadas por dissolução de 20 mg de corante em 1L de água destilada.

- i) Todas as soluções dos corantes foram preparadas em balões volumétricos de 1000 mL ( $1\text{dm}^3$ );



Fig. 2.3 – Solução de corante Índigo Carmim, 20mg/L, preparada num balão volumétrico de 1L

- ii) Um volume de 100 mL foi de seguida passado para um copo de precipitação, onde havia sido colocada a massa de sal de ferro II previamente medida, na quantidade apropriada ao ensaio;
- iii) De seguida foi adicionada á amostra o volume adequado de peróxido de hidrogénio, medido com uma micropipeta ou seringa. Começa-se a contar o tempo da reação de Fenton.

iv) As soluções foram mantidas em agitação para a homogeneização da mistura, através da utilização de agitadores magnéticos e placa de agitação.



Fig. 2.4 – Solução de Índigo Carmim (20 mg/L), num copo de precipitação de 100 mL, isolado com papel de alumínio.

v) As mesmas foram também mantidas à temperatura ambiente, com pouca luz, totalmente isoladas por papel de alumínio;



Fig. 2.5 – Fotografia do reator utilizado para a degradação do Índigo Carmim (copo de precipitação, contendo a amostra, devidamente isolado da exposição à luz)

vi) Decorrido o tempo pré-estabelecido para o ensaio a recolha de amostras foi realizada por pipetas volumétricas de 5 mL (geralmente recolheram-se amostras ao fim 1, 5 e 10 min).

vii) Às amostras recém-recolhidas, foi acrescentado uma pequena quantidade de sulfito de sódio, com o objetivo de eliminar a ação do peróxido de hidrogénio que ainda se encontrava em solução. Deste modo o tempo de leitura corresponde ao término da atividade deste reagente na amostra.

viii) Por outro lado todas as amostras foram filtradas, com objetivo de eliminar precipitado de (hidróxido de ferro III) que se forma no seio da solução, e que como iremos demonstrar dificulta/altera a leitura dos espectros de Absorção obtidos.

ix) Testaram-se várias condições mas a as condições do ensaio padrão foram pH=6, 20 $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 7,5 mg de Fe SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.

x) De seguida foi feito a leitura do espectro de absorção de cada uma das amostras recolhidas.

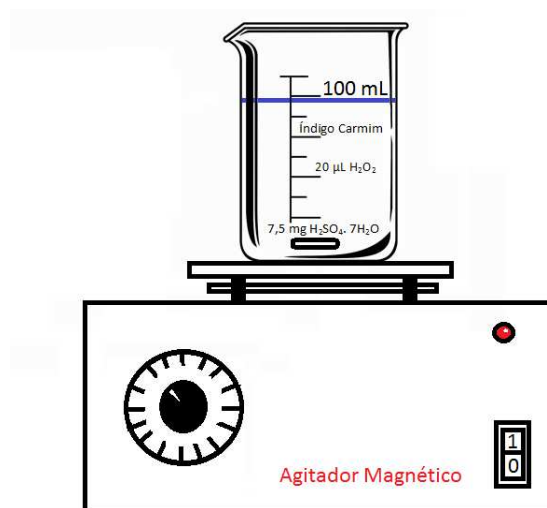


Fig. 2.6 - Reator utilizado para a realização dos ensaios de Fenton.

## 2.5.2 Análise de Interferentes prováveis do efeito do reagente de Fenton

### 2.5.2.1 Espectro de absorção do reagente de Fenton

A solução final resultante do tratamento da solução de Índigo Carmim com reagente de Fenton apresentava uma cor residual amarela (resultante da presença do sal de ferro III). Por isso foram feitas análises com objetivo de verificar o nível de interferência da presença deste reagente nas leituras realizadas no espectrofotómetro.

Foi feito um ensaio de uma solução contendo apenas os constituintes do reagente de Fenton.

Deste modo foi dissolvido em 100 mL de água destilada, 7,5 mg de sulfato de Ferro II heptahidratado e posteriormente adicionou-se 20 µL de peróxido de hidrogénio. Após 10 min, fez-se a leitura do espectro de absorção desta solução, para posterior comparação com espectro de absorção do Índigo Carmim, na concentração utilizada.

#### **2.5.2.2 Ação do Ácido Acético e do hidróxido de sódio sobre o corante**

Com a utilização do ácido acético e do hidróxido de sódio, pretende-se definir as condições em termos de pH dos ensaios.

No entanto, é fundamental perceber se estas duas substâncias que se pretende que não participem diretamente na reação, interferem ou não na mesma.

Deste modo serão feitos 3 ensaios:

- com ácido acético em quantidade suficiente para se alcançar pH 3 na amostra
- simplesmente com a amostra (pH 6 - valor da água destilada em laboratório)
- com hidróxido de sódio em quantidade suficiente para se alcançar pH 11 na amostra

Traçou-se o espetro de Absorção das soluções.

A amostra consiste em 100 mL de uma solução de Índigo Carmim 20 mg/L guardada durante alguns dias com objetivo de verificar se o corante se auto-degrada.

Em nenhuma das amostras se acrescentam os elementos do reagente de Fenton.

#### **2.5.2.3 Comparação do processo com e sem filtração**

A bibliografia alerta para a formação de um precipitado acastanhado de Hidróxido de ferro III (Castro , 2001 e Laat, 2004) que pode interferir na turvação da amostra e nas leituras dos espetros absorção efetuadas no espectrofotómetro. Deste modo com objetivo de verificar em que termos esse elemento pode ser fator de perturbação para a obtenção de resultados, será feito um teste numa situação em que seja evidente a obtenção desse precipitado.

Assim sendo nesse ensaio serão feitas duas recolhas e duas leituras no espectrofotómetro, a 1ª sem filtração e a 2ª com filtração.

### 2.5.3 Ensaios específicos

#### ***2.5.3.1 Verificação das condições ideais para a realização da degradação do corante***

- **Variação de pH**

Os Ensaios a diferentes valores de pH foram feitos:

- a pH 3, obtido pela adição de ácido acético;
- a pH 6, valor da água destilada;
- a pH 11, obtido pela adição de hidróxido de sódio.

- **Variação da proporção dos elementos que constituem o reagente de Fenton (concentração de sal de Ferro II e volume de peróxido de hidrogénio)**

Uma vez que o reagente de Fenton envolve dois constituintes, estudou-se primeiro a variação do volume de peróxido de hidrogénio a massa de sal constante (7,5 mg) e posteriormente observou-se a variação da massa de sal a volume de peróxido de hidrogénio constante (20 µL).

No primeiro caso, estudou-se a degradação do Índigo Carmim em função de 10, 15 e 20 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, introduzido estas quantidades no ponto iii) do ensaio padrão descrito em 2.5.1. No segundo caso, observou-se a degradação do corante adicionando no ponto em ii) do ensaio padrão descrito em 2.5.1, 5, 7,5 e 15 mg de sulfato de ferro II heptahidratado.

- **Determinação do sal de ferro mais adequado**

A bibliografia consultada, apenas refere a utilização de um sal de Ferro II, como um dos elementos do reagente de Fenton, e aponta alguns iões como possíveis inibidores da sua ação de oxidação no processo Fenton (Ferreira, 2010). Deste modo não foi encontrado nenhum estudo para determinar qual o sal mais adequado.

Assim sendo, tendo em conta as opções apresentadas, foram feitos dois ensaios em iguais condições com dois sais diferentes para realizar essa escolha.



Sendo o Ferro o elemento chave, foram realizados cálculos para identificar a massa de cada um dos sais que contêm o mesmo número de moles deste ião.

Essa massa foi então medida e introduzida no ponto ii) do ensaio padrão atrás detalhado.

- **Variação da concentração do corante, face a uma relação fixa entre os dois constituintes do reagente de Fenton**

Foi reproduzido o ensaio padrão, considerando a melhor relação entre os constituintes do reagente Fenton, para soluções com diferentes concentrações. Este ensaio pretende verificar a reprodutibilidade dos resultados quando se altera a concentração da solução “mãe”.

Deste modo fizeram-se ensaios a pH 3 para concentrações de 10, 20 e 40 mg/L de corante.

As massas de Sulfato de Ferro heptahidratado foram, respetivamente, 3,75, 7,50 e 15,00mg, tendo sido introduzidos no ponto ii) do ensaio padrão.

O Volume de peróxido de hidrogénio utilizado foi então 10, 20 40  $\mu$ L, respetivamente, adicionado no ponto iii) do ensaio padrão.

#### ***2.5.3.2 Verificação das condições que condicionam a normal degradação do corante num sistema não ideal***

Todos os processos possuem as suas limitações e num sistema real existem inúmeras variáveis que são impossíveis de controlar. Torna-se assim fundamental perceber como resiste o método nas condições anteriormente estabelecidas, quando a natureza do solvente não é conhecida.

Com o objetivo de confrontar resultados serão preparadas 3 soluções de Índigo Carmim com concentração mássica de 20 mg/L. Esta soluções serão preparadas utilizando 3 solventes diferentes: água destilada, água da torneira e água do lago.

A degradação do corante será então observada a dois valores de pH, 3 e 6 (sendo este ultimo o valor natural de cada uma dessas águas, sempre confirmado utilizado o medidor de pH devidamente calibrado).

### **2.5.3.3 Apresentar uma solução de baixo custo que aproxime os dois sistemas**

Como se referiu anteriormente, ao longo do trabalho descobriu-se por tentativa e erro, por acidente, ou por referência de trabalhos de outros investigadores, que, sem alterar as condições (em termos de relação dos elementos que constituem o reagente de Fenton, face a concentração de corante) que anteriormente foram encontradas, é possível melhorar o rendimento de sistemas em condições não ideais.

Assim sendo será observado dois desses métodos:

- A adição gradual de um dos reagentes
- A introdução da luz no processo (Foto-Fenton)

Estes processos serão observados em comparação com as condições que conduziram aos piores resultados para cada uma das águas testadas.

Pretende-se observar se é possível com estas alterações aumentar o rendimento anteriormente verificado.

### **3. Apresentação e Discussão de Resultados**



### 3.1 Espectro de absorção do corante Índigo Carmim em água destilada

A Fig. 3.1 apresenta o espectro de absorção molecular do Índigo Carmim em água destilada.

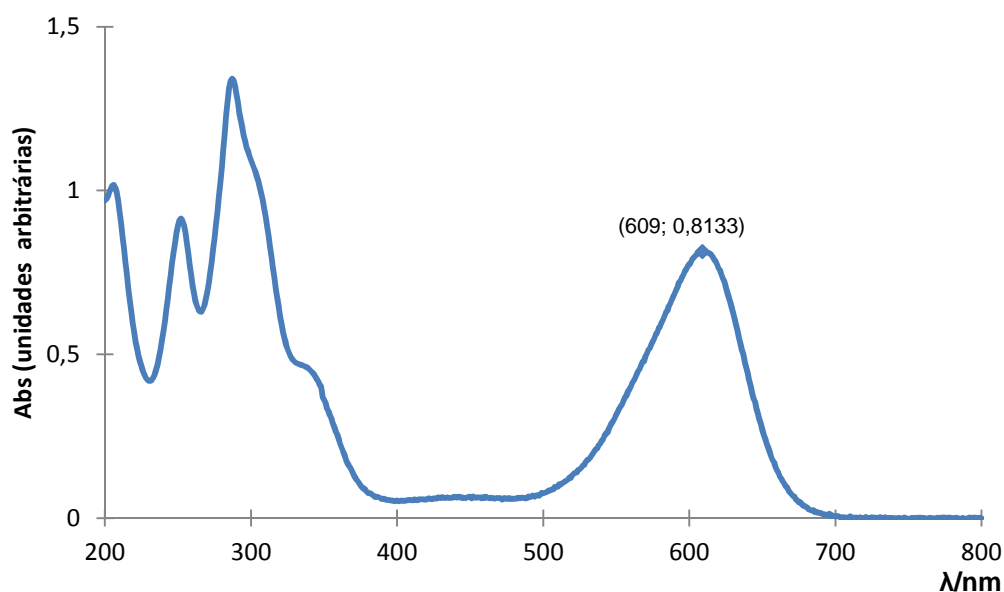


Fig. 3.1 - Espectro de absorção molecular do Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada.

O resultado obtido está de acordo com o descrito na literatura (Saggiaro, 2014). O corante apresenta diversas bandas estreitas na região entre 200 e 400 nm e uma única banda de absorção larga entre ~ 500 e 700 nm, com comprimento de onda máximo de absorção a 609 - 610 nm.

### 3.2 Verificação de possíveis interferências na reação de Fenton

Pretende-se eliminar possíveis interferências de alguns reagentes ou a sobreposição de valores em termos de espectros de absorção, da análise do efeito da reação de Fenton na decomposição do corante.

Para isso, verificou-se qual a ação do ácido acético e do hidróxido de sódio (ambos utilizados no acerto de pH) sobre o espectro do Índigo Carmim em água, quando o corante é apenas submetido a agitação durante 180 minutos. De igual modo investigou-se ainda qual o espectro de absorção do Reagente de Fenton.

#### 3.2.1 Espectro de absorção do reagente de Fenton

Torna-se importante, verificar se o espectro da absorção do Reagente de Fenton não interfere no espectro de absorção do corante em processo de remediação. Assim sendo, preparou-se uma amostra de água apenas com reagente de Fenton e comparou-se o seu espectro de absorção com o do Índigo Carmim em água. O reagente de Fenton foi preparado em condições idênticas às utilizadas no ensaio padrão. O resultado obtido é apresentado na Fig. 3.2.

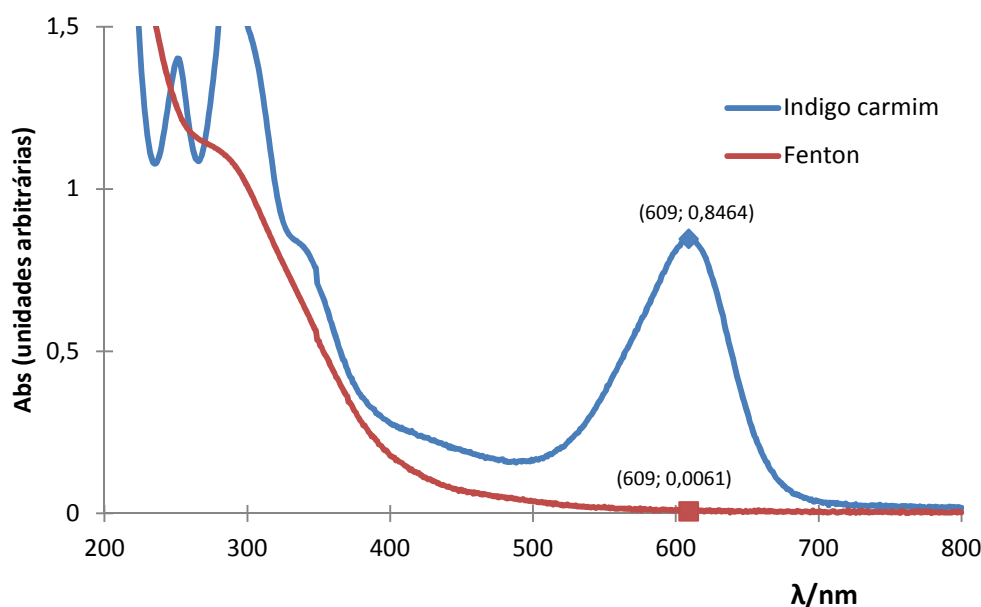


Fig. 3.2 – Comparação dos espectro de absorção molecular do corante Índigo Carmim em água (20 mg/L) e do reagente de Fenton preparado nas proporções de 7,5 mg de sal de ferro II e 20  $\mu$ L de  $H_2O_2$ .

Verifica-se que a interferência do reagente de Fenton, em termos de leitura do espectro de absorção, só se torna significativa para comprimentos de onda abaixo de 400 nm. Isto significa que, a interferência do reagente de Fenton não é relevante para o nosso estudo. Como se pode observar pela Fig. 3.2, o valor da absorvância de Índigo Carmim a  $\lambda = 609$  nm é de 0,8464 e o do reagente de Fenton é de 0,0061, o que representa 0,72 % do valor da absorvância do Índigo Carmim. Deste modo, a interferência da cor do reagente Fenton, no comprimento de onda máximo de absorção do corante, não é significativa.

### **3.2.2 Influência da presença de Ácido Acético e de Hidróxido de Sódio sobre a absorção do corante (na ausência do Reagente de Fenton)**

Como já foi referido anteriormente (1.3.6.2) a escolha do ácido a utilizar tem com base a eliminação do sistema de iões que inibem o processo de Fenton. De qualquer forma, a introdução de um ácido na solução pode, por si só, provocar a quebra de ligações e, deste modo, levar à degradação da estrutura do corante. Este fator poderia introduzir a falsa percepção de que a reação decorre de forma mais completa a valores de pH mais baixos. Pretende-se assim em primeiro lugar fazer a verificação deste fato, e em segundo se tal situação se verificar, a sua quantificação.

De igual modo testou-se a interferência do hidróxido de sódio.

Assim sendo, procedeu-se à comparação de 3 soluções de Índigo Carmim (20mg/L a 609 nm), uma delas com ácido acético, uma apenas com água destilada e a terceira com hidróxido de sódio. As soluções foram agitadas durante 180 min e as alterações na sua absorvância ao comprimento máximo registadas na Fig. 3.3.

A solução do corante Índigo Carmim, utilizada para este ensaio foi feita 30 dias antes, com o objetivo de perceber a estabilidade do corante em termos temporais (Padrão 1). O Padrão 2, indicado na Fig. 3.3, representa a leitura do espectro de absorção da solução do corante, nas mesmas condições descritas anteriormente, registada no dia do ensaio.

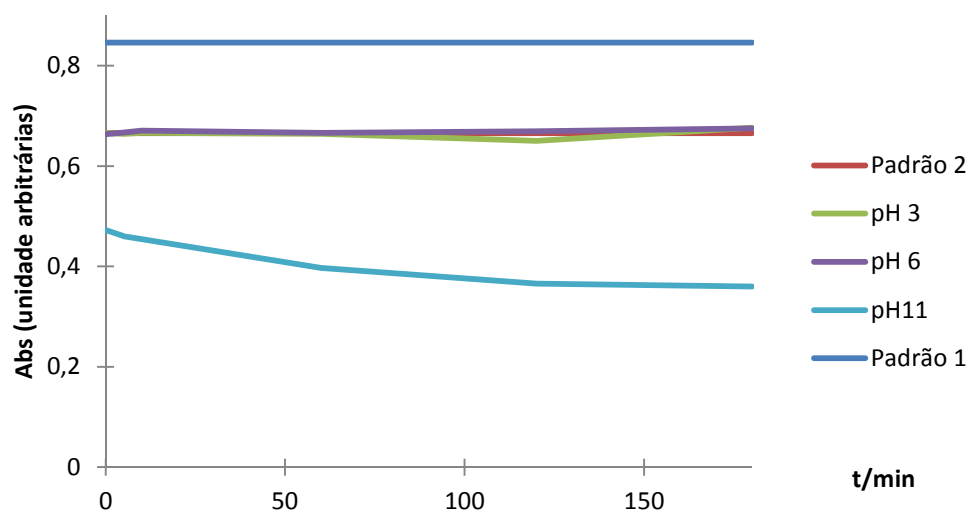


Fig 3.3 - Comparação dos espectros de absorção a  $\lambda = 609$  nm, de uma solução de Índigo Carmim (20mg/L), submetida a quatro condições diferentes; Padrão 1 (solução preparada 30 dias antes do ensaio), Padrão 2 (leitura da solução antes da adição dos outros reagentes), a pH 3 (obtido por adição de ácido acético), a pH 6 (o valor de pH da solução preparada apenas com água destilada), a pH 11 (obtido por adição de hidróxido de sódio).

Na Fig. 3.4 e na Tab. 3.1 apresentam-se os resultados obtidos em termos de percentagem de degradação para cada amostra. Na Fig. 3.5 apresentam-se fotografias das amostras de Índigo Carmim, a pH 3, 6 e 11, após 180 min sob agitação.

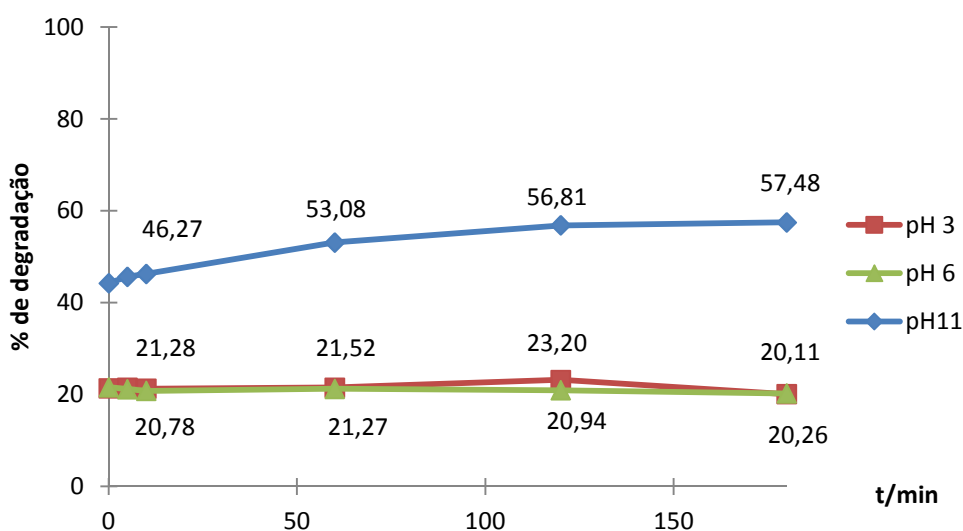


Fig 3.4 - Comparação das taxas de degradação a  $\lambda = 609$  nm, num intervalo de tempo de 180 min, de 3 amostras da solução de Índigo Carmim (20 mg/L), a pH 3, 6 e 11, respetivamente.



Tab. 3.1 – Tabela resumo dos resultados obtidos em termos de absorvância, e taxa de degradação das amostras apresentadas na figura 3.3 e 3.4.

t/min	$\lambda = 609 \text{ nm}$						
	pH 6 Padrão	pH 3		pH 6		pH 11	
	Abs	Abs	taxa de Degradação	Abs	taxa de Degradação	Abs	taxa de Degradação
0	0,8464	0,6656	21,36	0,6637	21,58	0,4723	44,20
5	0,8464	0,6642	21,52	0,6671	21,19	0,4603	45,62
10	0,8464	0,6663	21,28	0,6705	20,78	0,4548	46,27
60	0,8464	0,6642	21,52	0,6664	21,27	0,3971	53,08
120	0,8464	0,6500	23,20	0,6692	20,94	0,3656	56,81
180	0,8464	0,6762	20,11	0,6749	20,26	0,3599	57,48

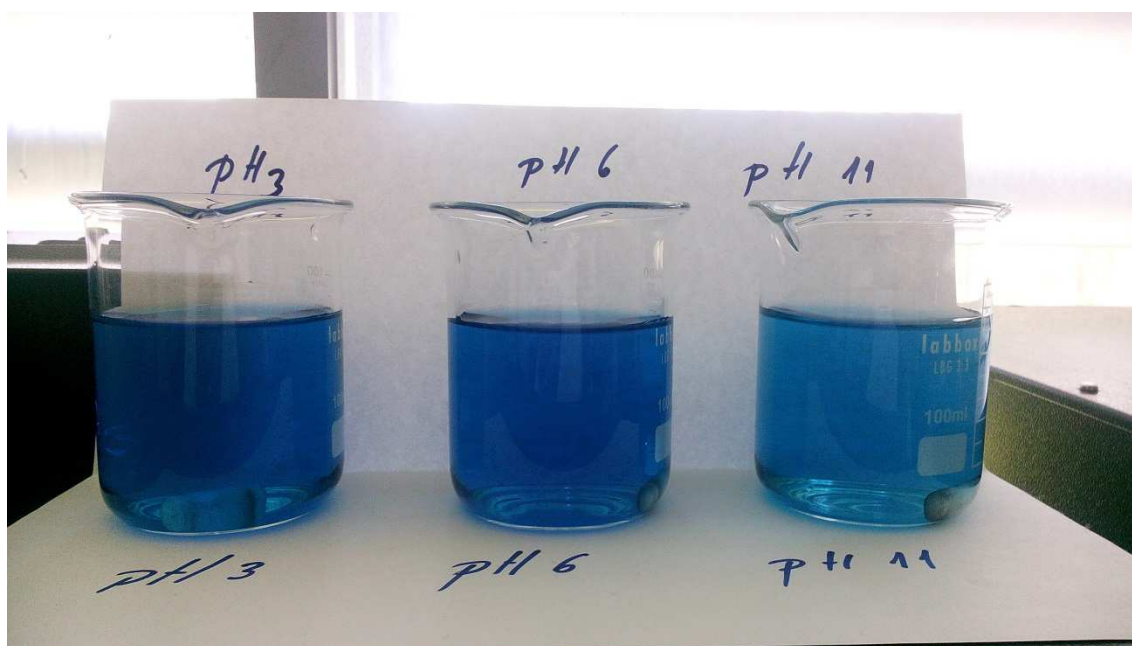


Fig 3.5 - Fotografia das amostras de Índigo Carmim, a pH 3, 6 e 11, após 180 min sob agitação.

Do acima apresentado (Fig. 3.3), verifica-se então que, o corante se auto-degrada em intervalos de tempo alargados (30 dias) uma vez que há uma diferença de 23% entre os valores de absorvância dos dois padrões. Este ponto é de pouca relevância em termos industriais porque a solução apenas é preparada para o momento do tingimento. Em

termos laboratoriais é mais importante porque determina que por cada dia de análise deve ser preparada uma nova solução ou realizado um novo ensaio de referência (branco).

Considerando que o gráfico apresentado na Fig. 3.3, foi calculado em função do valor de absorvância do Padrão 1, podemos verificar, nomeadamente pela observação dos valores a pH 3 e 6 que, a degradação registada entre 20 e 23%, não resulta da acidificação da solução, mas sim da auto-degradação do corante ao longo dos 30 dias.

Por outro lado, a diferença de aproximadamente 27% (medida em relação ao Padrão 2), na solução com pH 11 resulta diretamente da utilização do hidróxido de sódio.

Deste modo constatou-se que, em meio básico o corante se degrada ao longo dos 180 minutos do ensaio, enquanto em meio ácido se mantém estável durante o mesmo intervalo de tempo (como se observa nas Fig. 3.4 e 3.5); o valor da degradação em meio ácido oscila em torno de 20-23% e o valor em meio básico evolui de 44 para 57%, no mesmo intervalo de tempo.

Este ponto acrescenta importância aos ensaios realizados em meio ácido porque, para além das vantagens já descritas, permite compreender que o rendimento obtido a pH 11 não resulta exclusivamente da utilização do reagente de Fenton.

### **3.2.3 Estudo do efeito da Filtração**

Observou-se ainda, embora apenas em termos qualitativos (ver Fig. 3.6), como pode a filtração influenciar cada uma das amostras preparadas no ponto 3.2.2 anterior. Na Fig. 3.6 apresentam-se fotos dos filtros após filtragem das amostras de Índigo Carmim, a pH 3, 6 e 11, após 180 min de agitação.

Observa-se, na Fig. 3.6 que, a pH 3 a quantidade de corante retida no filtro é significativa, diminuído com o aumento do pH. Comparando em termos percentuais o valor da Absorvância aos 180 minutos, verifica-se que a pH 3 fica retido 53,97% do corante de Índigo Carmim ainda em solução enquanto a pH 6 apenas 13,77% fica retida. A pH 11 praticamente não se regista retenção do corante no papel de filtro. A razão de se fazer apenas uma análise qualitativa prende-se com fato da amostra da solução a pH 11, possuir menos corante, pelo que ficará obrigatoriamente menos quantidade retida no filtro.

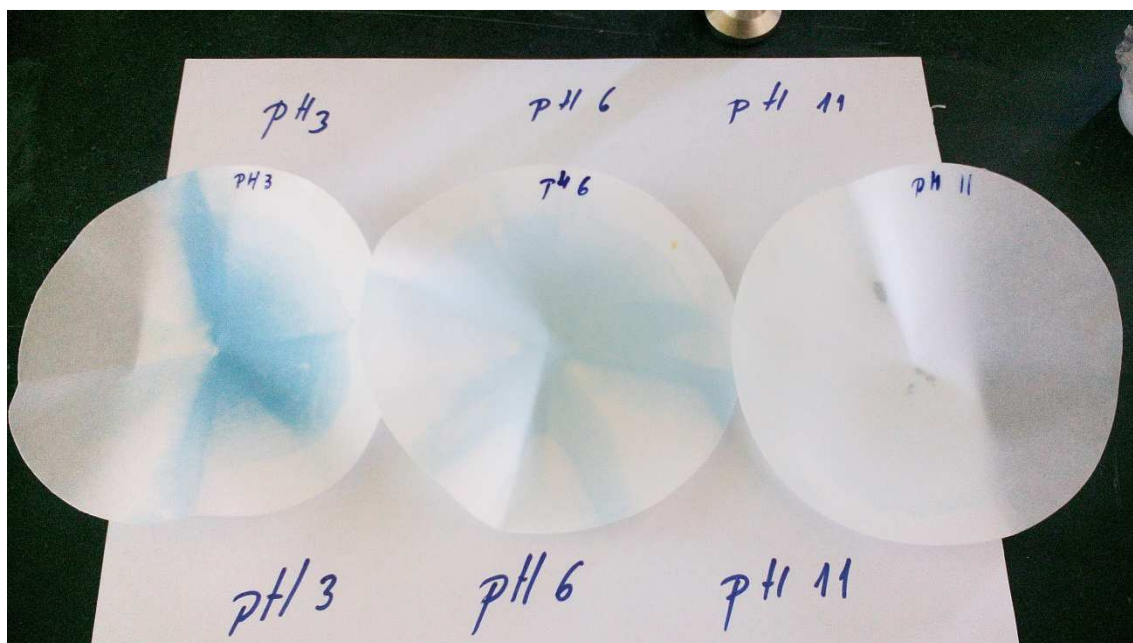


Fig 3.6 - Fotografia dos filtros após filtragem das amostras de Índigo Carmim, a pH 3, 6 e 11, após 180 min de agitação.

### 3.3 Degradação com o Reagente de Fenton

A quantidade dos elementos do reagente de Fenton depende da concentração e da própria natureza molecular do corante. No entanto em (Santana, 2010), é referido que a melhor relação para o corante Índigo Carmim (20 mg/L) a pH 3 é 0,02 mmol de  $\text{Fe}^{2+}$  e 5 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e por 100mL.

Deste modo decidiu-se considerar estas como condições de partida, o que em termos mássicos corresponde a usar 7,5 mg de Sulfato de Ferro II, heptahidratado com 15  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por cada 100 mL de Índigo Carmim (20 mg/L).

A figura seguinte apresenta a evolução do espectro de absorção da solução Índigo Carmim a pH 3, ao longo de 10 minutos de degradação, nas condições anteriormente escolhidas.

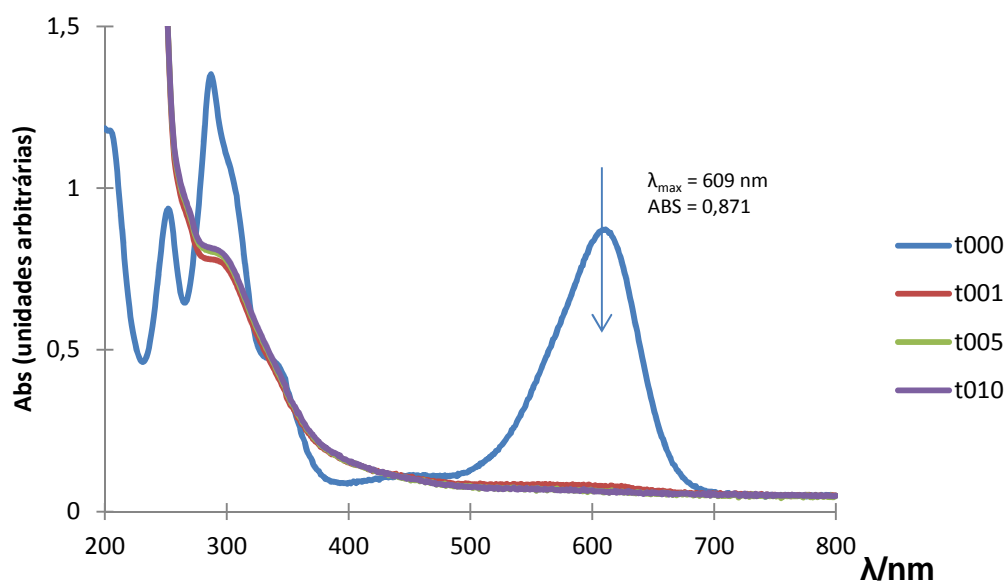


Fig 3.7 - Espectro de absorção da degradação da solução do corante Índigo Carmim 20 mg/L, pela ação do reagente de Fenton (7,5 mg de  $\text{Fe}^{2+}$  e 15  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Como se pode observar pela Fig. 3.7, a degradação é praticamente total, ~92% do corante foi eliminado da amostra. Este valor confirma que as condições apresentadas como ideais na literatura, são aceitáveis. No entanto, com o objetivo de melhorar o processo de degradação do corante Índigo Carmim (20 mg/L), serão realizados novos ensaios, tendo como ponto de partida a relação entre os elementos do reagente de Fenton aqui verificadas.

### 3.4 Comparação do Resultado do Tratamento de Fenton com e sem filtração

As condições escolhidas para esta análise não foram as consideradas ideais, porque na determinação inicial do processo de estudo verificou-se que a presença do precipitado de hidróxido de ferro III (a vulgarmente referida “borra” de Ferro), no caso do Índigo Carmim, ao contrário de outros corantes, nomeadamente Remazol Azul RGB (Freire, 2014), apenas se torna evidente com águas que possuam iões em solução, como por exemplo a água da torneira.

Assim sendo esta análise centra-se na observação da degradação do Índigo Carmim 20 mg/L, preparado com água da torneira, a pH 3 e 11, com 7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ao longo de 10 minutos de reação.

Na Fig. 3.8 apresenta-se a comparação das taxas de degradação antes e após a filtração, a pH 3.

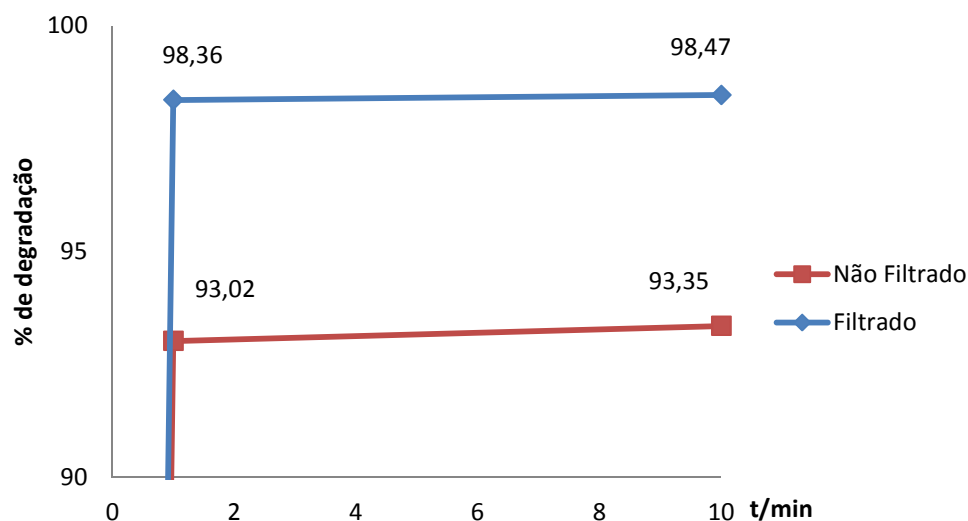


Fig 3.8 - Comparação das taxas de degradação do corante Índigo Carmim 20mg/L a pH 3, com 7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , antes e após a filtração da amostra.

Na Fig. 3.9 (pH 3) e 3.10 (pH 11) observa-se a formação do precipitado (após 10 minutos de reação), que se torna bastante evidente nestas soluções, após o processo de degradação do corante, tanto na solução, Fig. 3.9 a) e b), como no papel de filtro, Fig. 3.9 c).

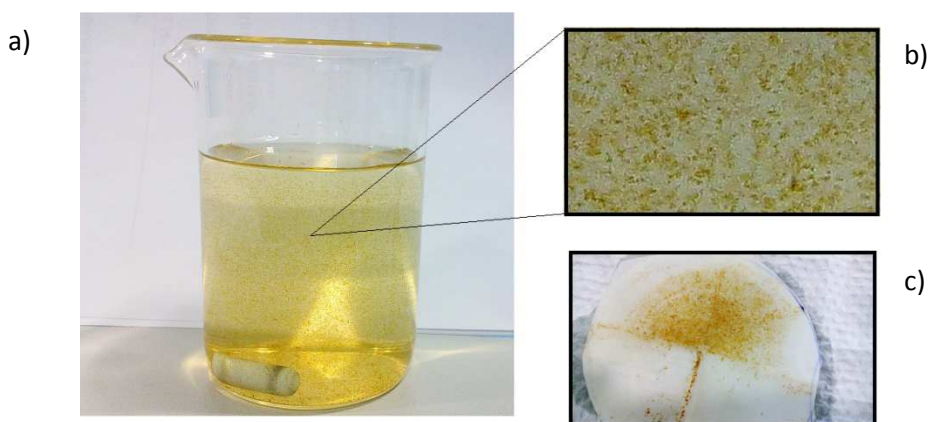


Fig 3.9 - Fotografia do resultado final da degradação do corante Índigo Carmim 20mg/L a pH 3 (ao fim de 10 minutos de ensaio), com 7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a), b) antes e c) após a filtração da amostra.



Fig 3.10 - Fotografia do resultado final da degradação do corante Índigo Carmim 20mg/L a pH 11 (ao fim de 10 minutos de ensaio), com 7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a) antes e b) após a filtração da amostra.

De modo a obter valores de degradação com iguais tempos de recolha, as amostras de corantes filtradas foram recolhidas 40s antes da leitura do espectro de absorção, uma vez que o processo de filtração demora algum tempo a realizar-se.

Como é possível observar pela figura 3.8 a filtração parece melhorar o processo de degradação do corante, no entanto, esta é uma falsa conclusão uma vez que na

realidade, o corante ainda em solução apenas tinge o filtro, diminuindo deste modo a sua concentração na amostra filtrada. Na figura 3.9 é possível observar que nestas condições se formam grandes quantidades de precipitado.

É também possível verificar que a pH 3 se obtém uma degradação mais completa do que a pH 11, onde ainda se observa cor do Índigo Carmim em solução.

Verifica-se também que, embora não seja muito evidente nas imagens das soluções resultantes, a quantidade precipitado é maior a pH 11. Nas fotografias dos filtros é possível observar um resíduo mais compacto obtido a pH 11.

Apesar de evidente a necessidade de em determinadas condições se introduzir um processo que elimine o precipitado da amostra, verificou-se que a filtração, não deve ser considerada para o procedimento porque que em termos físicos retira corante na amostra de um modo não uniforme, dificultando a observação e conclusão em função dos resultados obtidos.

A função de um corante é a fixar-se em fibras, no processo de tingimento. Não deixa de ser importante a consideração de que em termos industriais se pode pensar na introdução da filtração como método adicional de remoção do corante. No entanto para efeitos deste estudo, não é possível porque, não existe forma de afirmar que a percentagem de corante que fica retida no filtro é fixa.

Foi tomada então a decisão de que, em amostras onde a presença do precipitado compromettesse a recolha dos resultados dos espectros de absorção, se iria centrifugar a amostra antes de se proceder à leitura.

### **3.5 Verificação das condições ideais para a realização da degradação do corante**

#### **3.5.1 Efeito da variação do pH**

Como foi anteriormente referido, em toda a literatura menciona-se que os sistemas de oxidação por Processo de Fenton, decorrem de forma mais eficiente em meios ácidos, nomeadamente a pH 3 (Santana et al 2010). Desde modo, tendo este valor como referência, analisou-se a degradação de uma solução do corante Índigo Carmim, 20 mg/L preparada com água destilada, considerando diferentes valores de pH (3, 6 e 11).

Pretendeu-se com isso analisar a necessidade e relevância de corrigir o pH do meio onde decorre o processo de oxidação. Este fator pode ser de importante em termos industriais, uma vez que os efluentes da indústria têxtil apresentam de forma geral um pH muito elevado (Esteves, 2004). A correção do pH num efluente pode acrescentar custos ao tratamento, pelo que é necessário encontrar uma relação que seja favorável para futura aplicação.

Na figura 3.11 apresentam-se os espetros de degradação do corante Índigo Carmim (20mg/L), pela ação do reagente de Fenton (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20 $\mu\text{L}$ ), bem como, na Fig. 3.12 e Tab. 3.2, as respetivas taxas de degradação, a pH 3, pH 6 e pH 11.



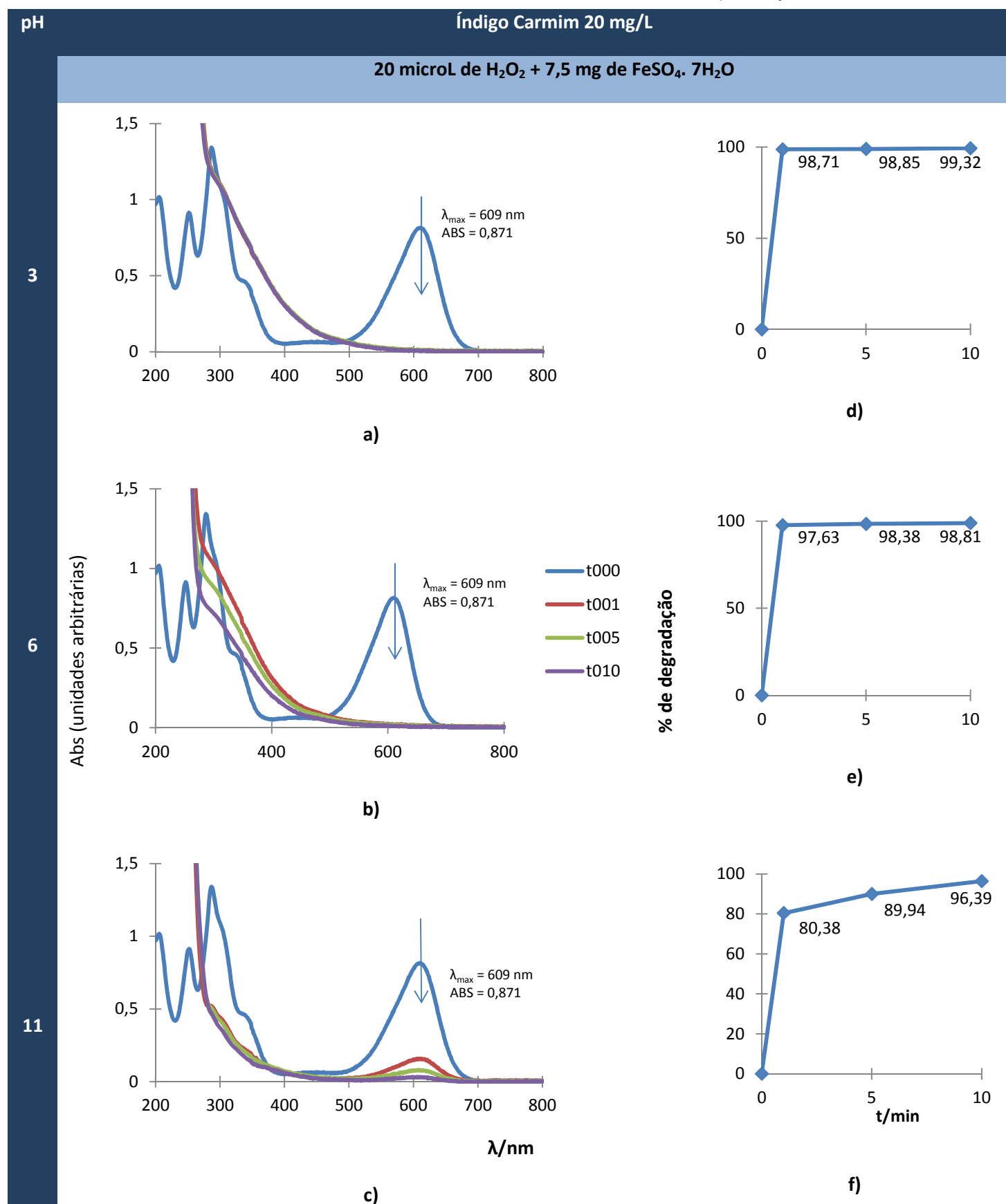


Fig 3.11 - Espectro de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (7,5 mg de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O e 20μL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a (a) pH 3, b) pH 6 e c) pH 11) e respectivas taxas de degradação a (d) pH 3, b) pH 6 e f) pH 11.

Na figura 3.12 comparam-se as taxas de degradação obtidas.

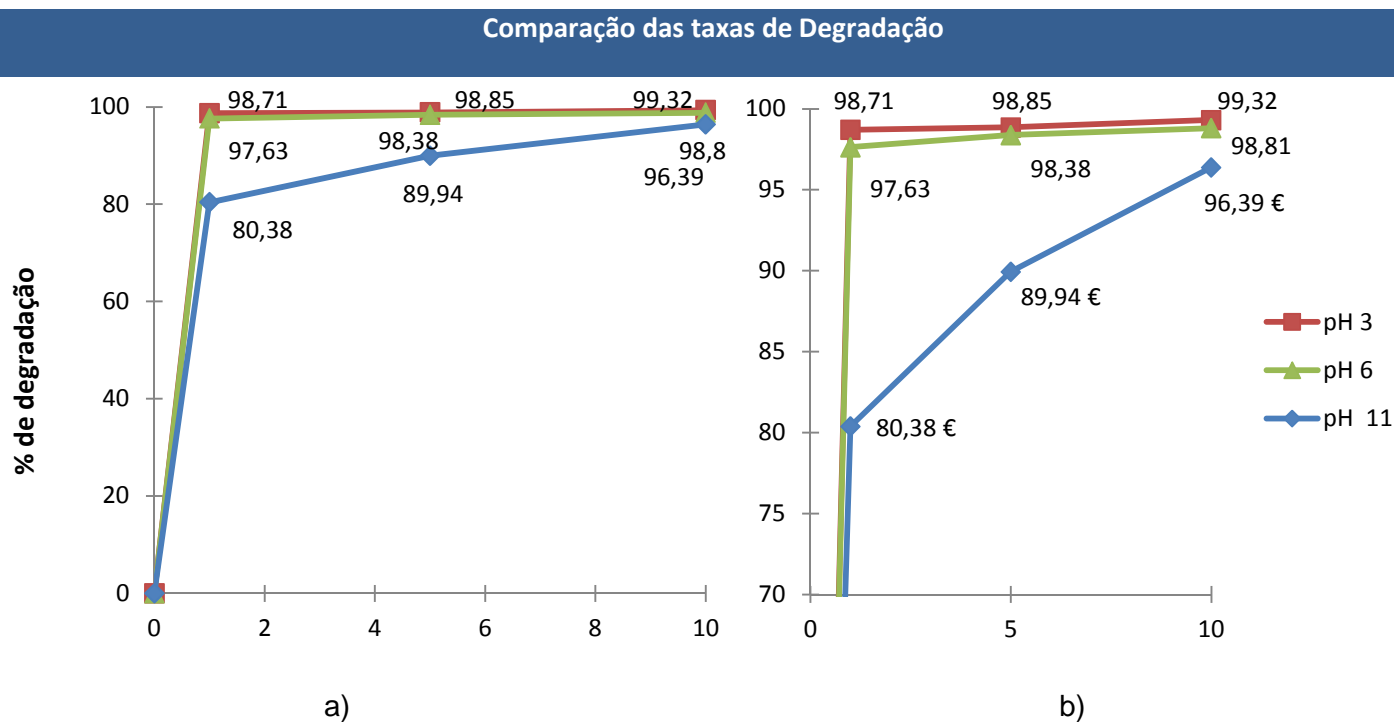


Fig 3.12 - Comparação das taxas de degradação o Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a pH 3, pH 6 e a pH 11. a) escala normal; b) escala expandida.

A Tabela 3.2 são apresentados o resumo dos valores de absorvância e respectivas taxas de degradação obtidas ao  $\lambda = 609 \text{ nm}$ , nos diferentes valores de pH.

Tab. 3.2 - Tabela resumo dos resultados obtidos em termos de absorvância e Taxa de degradação das amostras.

$\lambda = 609 \text{ nm}$						
t/min	pH 3		pH 6		pH 11	
	ABS	% de degradação	ABS	% de degradação	ABS	% de degradação
0	0,8133	0,00	0,8133	0,00	0,8133	0,00
1	0,0105	98,71	0,0193	97,63	0,1596	80,38
5	0,0093	98,85	0,0132	98,38	0,0818	89,94
10	0,0056	99,32	0,0097	98,81	0,0294	96,39

Pela observação dos espectros da Fig 3.11 a degradação do corante no primeiro minuto é muito mais rápida do que nos restantes. Relacionando com os gráficos da Fig 3.12 é possível observar de forma mais evidente que independentemente do valor do pH e da taxa de degradação final, o primeiro minuto é o período de maior atividade do reagente Fenton.

Como se pode observar, a degradação do corante Índigo Carmim pelo reagente de Fenton apresenta maior rendimento em meio ácido, nomeadamente a pH 3, onde se atinge uma degradação de 99,32% ao fim de 10 min (e logo 98,7% ao fim de 1 min).

Verifica-se também, na tabela 3.2, que a diferença entre a variação da taxa de degradação para valores de pH 3 e pH 6 não é significativa uma vez está abaixo de 1%. Observa-se, no entanto, que a estabilização dos valores a pH 3 ocorre mais cedo, o que pode significar que a reação neste termos, não depende tanto da quantidade dos reagentes mas sim da capacidade do meio (ácido) eliminar do processo os iões hidróxido que se formam, de acordo com a equação 1.1 (ver 1.3.6.1), descrita na metodologia de Fenton, favorecendo deste modo o processo direto e formação mais radicais hidroxilo. Observando a zona do espectro entre 200 e 500 nm é possível ver que, a pH 3 a reação está completa ao fim do primeiro minuto, enquanto a pH 6 continua a evoluir até aos 10 minutos.

Embora a diferença entre os valores observados a pH 3 e pH 6, seja maior quando comparada com o valor da taxa de degradação a pH 11, a diferença é apenas de ~3%. Continua por isso a ser um valor que representa uma taxa de degradação muito eficiente do corante. Por outro lado, pela análise do gráfico da figura 3.11c) é possível observar que o processo a pH 11 foi mais lento na sua evolução, atingindo no entanto os 96,39% ao fim dos 10 minutos. Pelo que se coloca a hipótese de, se o ensaio se prolonga-se por mais tempo, fosse talvez possível alcançar os mesmos valores de taxa de degradação obtidos nos ensaios a pH 3 e 6.

É importante no entanto lembrar que, esta análise foi realizada com água destilada como solvente da solução de Índigo Carmim, o que significa que em solução, não existem nenhuns dos iões que normalmente são identificados como interferentes no processo de Fenton. (Castro, 2001 )

De modo a analisar em maior pormenor o efeito do pH do meio no processo de oxidação do corante, este fator continuará a ser observando nos ensaios seguintes.

### 3.5.2 Variação da proporção dos elementos que constituem o reagente de Fenton

O reagente de Fenton, resulta da combinação de um sal de ferro II com peróxido de hidrogénio, envolvidos num processo descrito atrás na metodologia de Fenton em 1.3.6.

Existem vários estudos que referem a necessidade de encontrar a relação ideal entre os dois componentes, uma vez que, o excesso de peróxido de Hidrogénio pode inibir o processo e, por outro lado o excesso de ferro não apresenta nenhuma vantagem para o processo (Santana, 2010 e Alexandre 2010) e pode conduzir à formação de um resíduo (“borra”) que dificulta a observação e análise dos espectros de absorção. O resíduo por sua vez levanta o problema da eliminação tanto em laboratório como em sistemas de efluentes reais. Pretende-se neste trabalho desenvolver um processo simples que não conduza à formação de subprodutos que obriguem por sua vez a introdução de novas técnicas para os eliminar e que acrescentem custos ao processo.

É fundamental encontrar o equilíbrio entre a falta e o excesso, um equilíbrio que não conduza à existência de um reagente limitante ou à formação de substâncias indesejadas.

Deste modo variou-se em primeiro lugar o volume de peróxido de hidrogénio mantendo constante a massa de sulfato de Ferro II heptahidratado (7,5 mg). Os volumes considerados são 10, 15 e 20  $\mu\text{L}$ , um valor abaixo, e outro acima, do valor referência apresentado em 3.3. Os resultados são apresentados nas Fig. 3.13 à 3.18, e tabela 3.3.

De seguida variou-se a massa de sulfato de Ferro II heptahidratado, mantendo o volume de peróxido de hidrogénio constante (20  $\mu\text{L}$ ). Os valores das massas considerados foram 5, 7,5 e 15 mg de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Os resultados são apresentados nas Fig. 3.17 à 3.18 e tabela 3.4.

Todos os ensaios foram realizados nos três valores pH, anteriormente considerados.

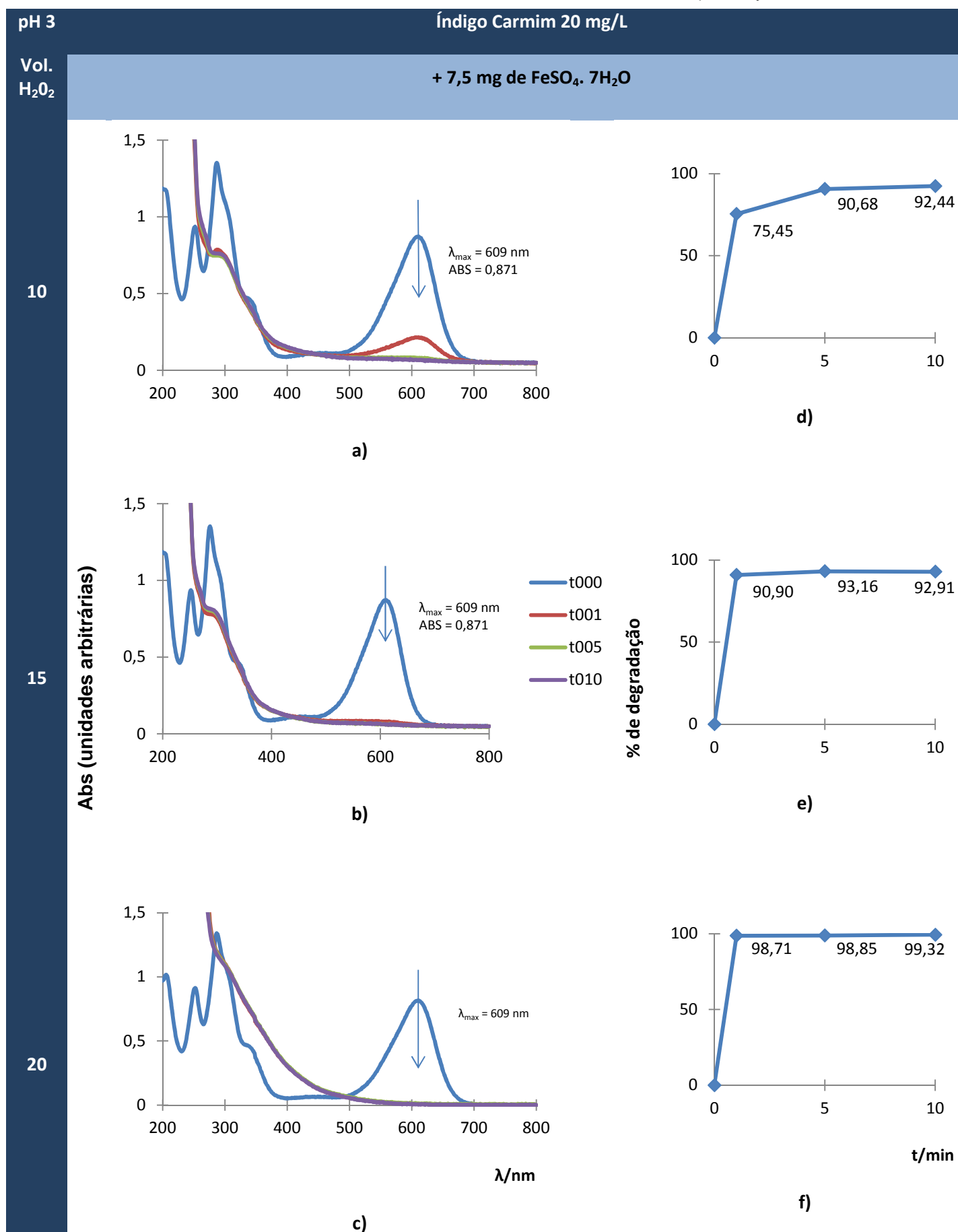


Fig 3.13 - Espectro de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (7,5 mg de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , a pH 3), a (a) 10  $\mu$ L, b) 15  $\mu$ L e c) 20  $\mu$ L, e respectivas taxas de degradação a (c) 10  $\mu$ L, e) 15  $\mu$ L e f) 20  $\mu$ L.

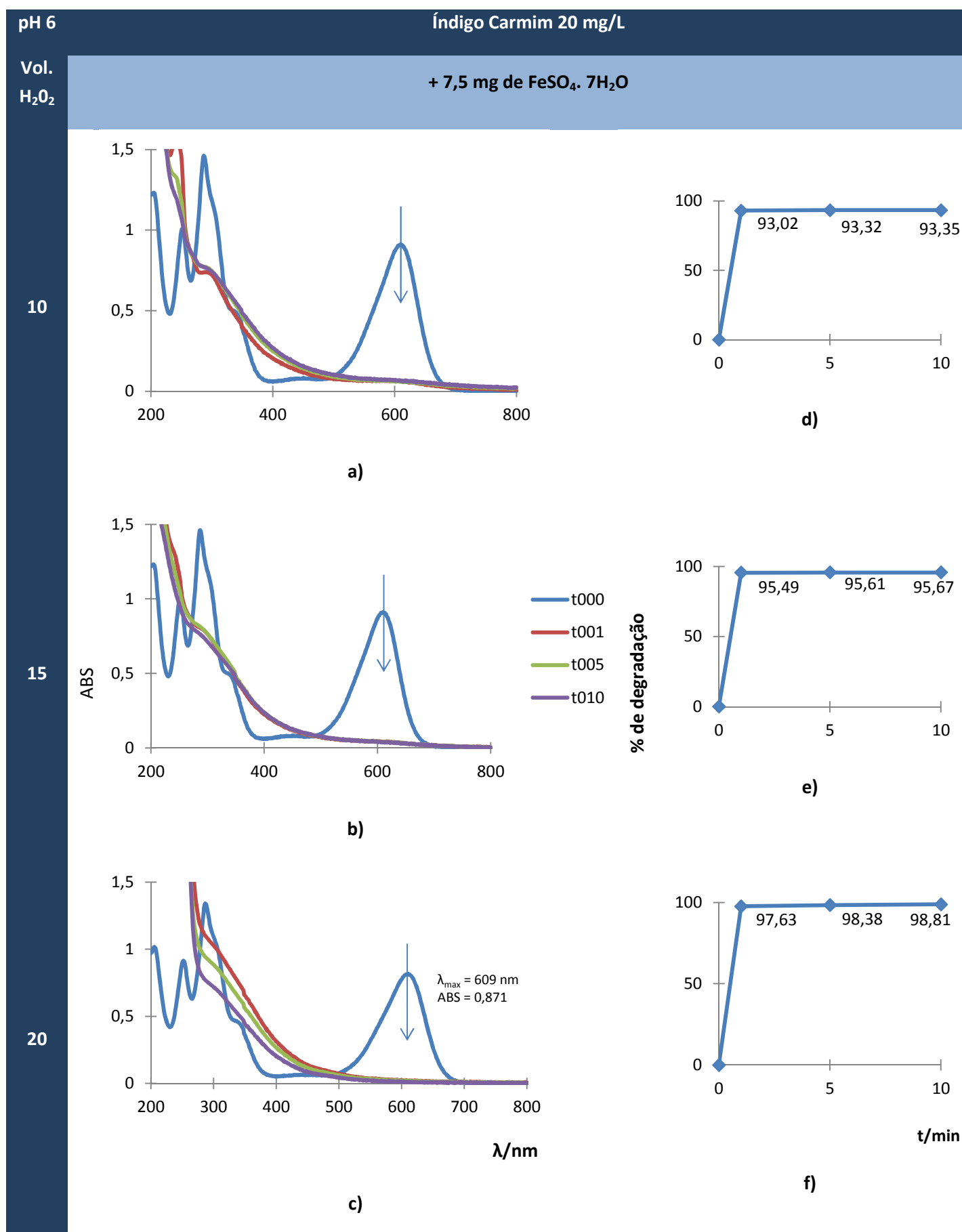


Fig 3.14 - Espectro de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (7,5 mg de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, a pH 6), a (a) 10μL, b) 15 μL e c) 20 μL, e respectivas taxas de degradação a (c) 10μL, e) 15 μL e f) 20 μL.

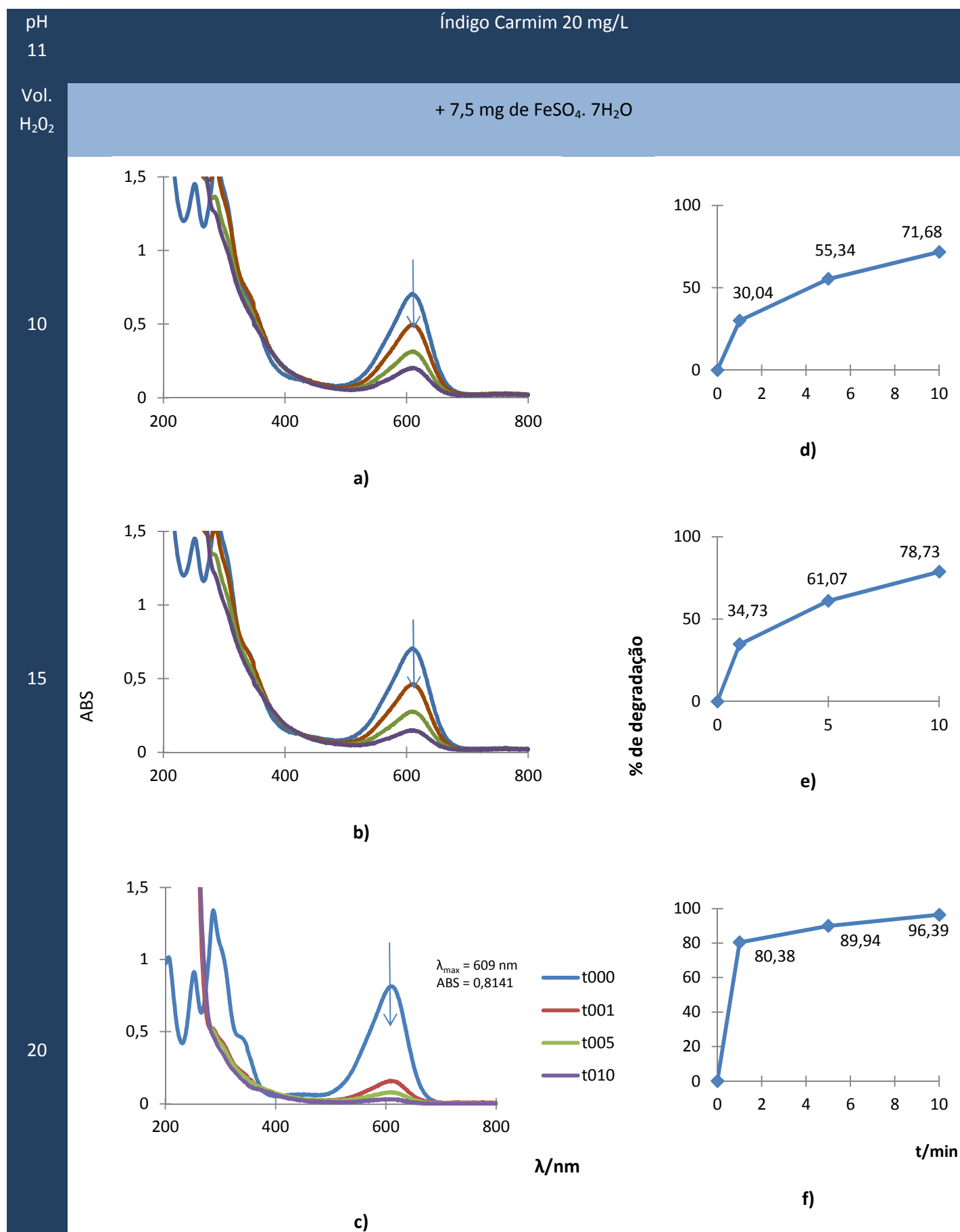


Fig 3.15 - Espectro de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , a pH 11), a (a) 10  $\mu\text{L}$ , b) 15  $\mu\text{L}$  e c) 20  $\mu\text{L}$ , e respectivas taxas de degradação a (c) 10  $\mu\text{L}$ , e) 15  $\mu\text{L}$  e f) 20  $\mu\text{L}$ .

Na figura 3.16 comparam-se as taxas de degradação obtidas para as condições anteriormente definidas.

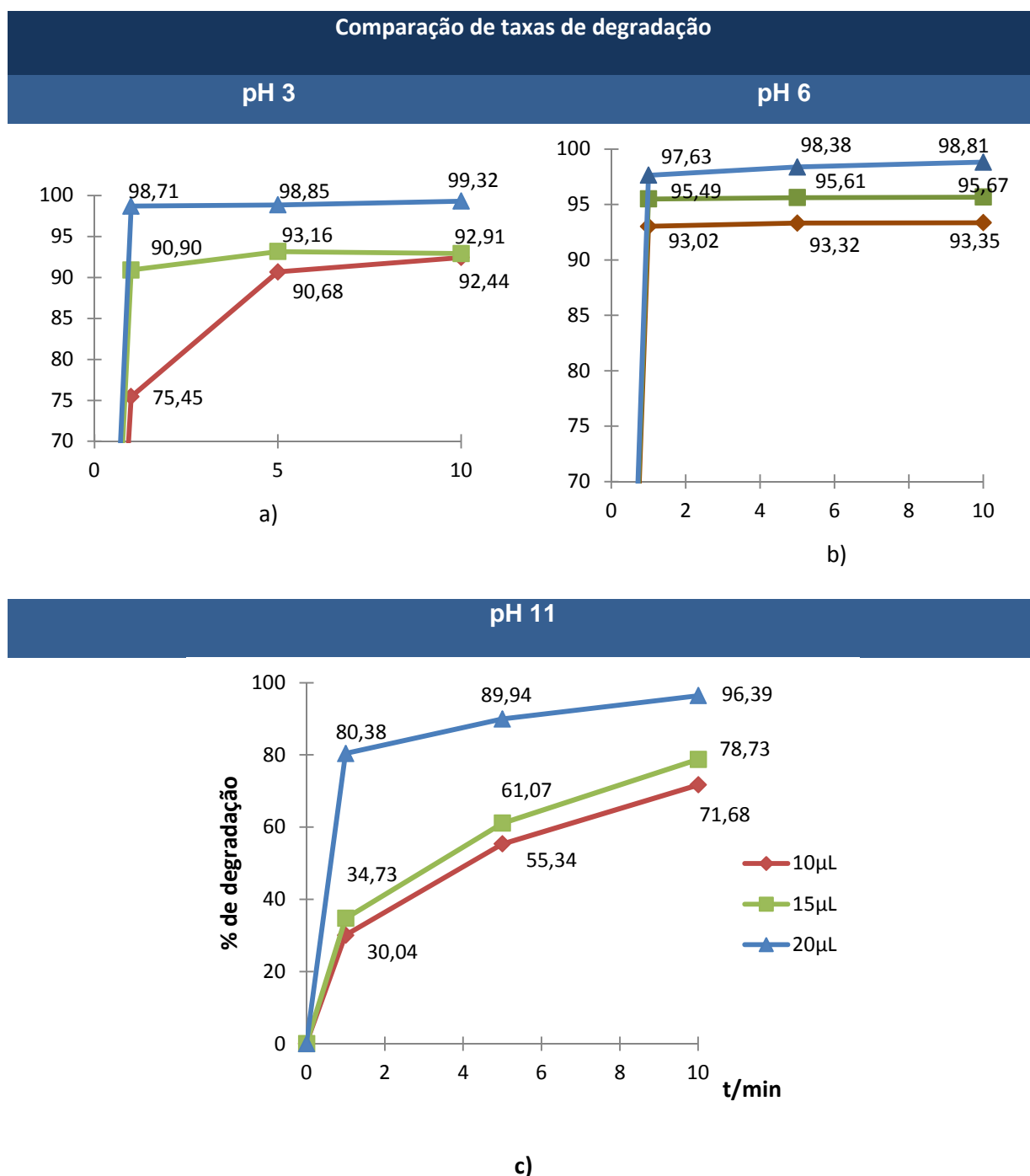


Fig 3.16 - Comparação das taxas de degradação o Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 10, 15 e 20  $\mu\text{L}$ ) a (a) pH 3, b) pH 6 e c) pH 11.



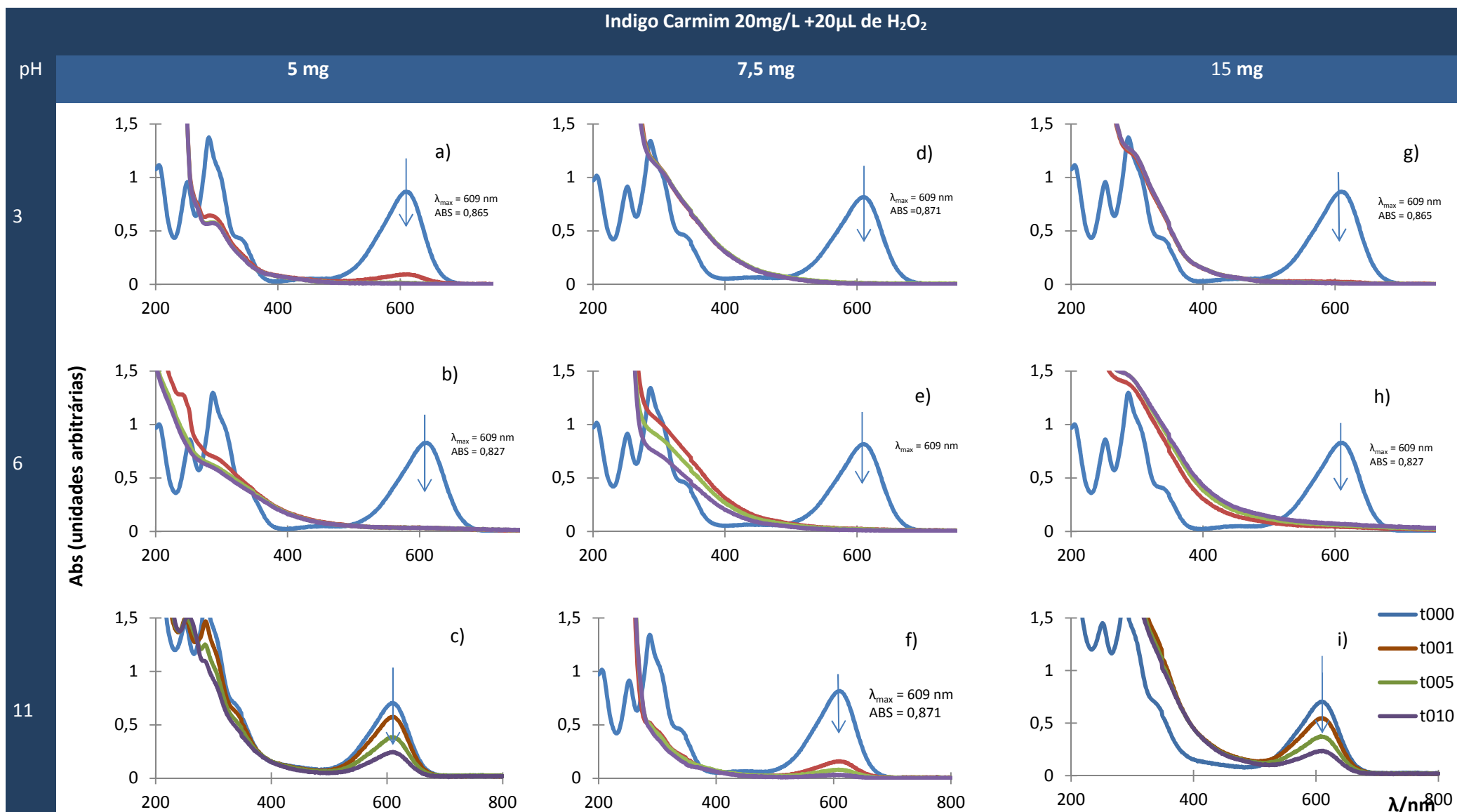


Fig 3.17 - Espetro de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (20  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a pH 3, (a) 5 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O; d) 7,5 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O, g) 15 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O, a pH 6, (b) 5 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O; e) 7,5 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O, h) 15 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O, a pH 11, (c) 5 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O; f) 7,5 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O, i) 15 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O.

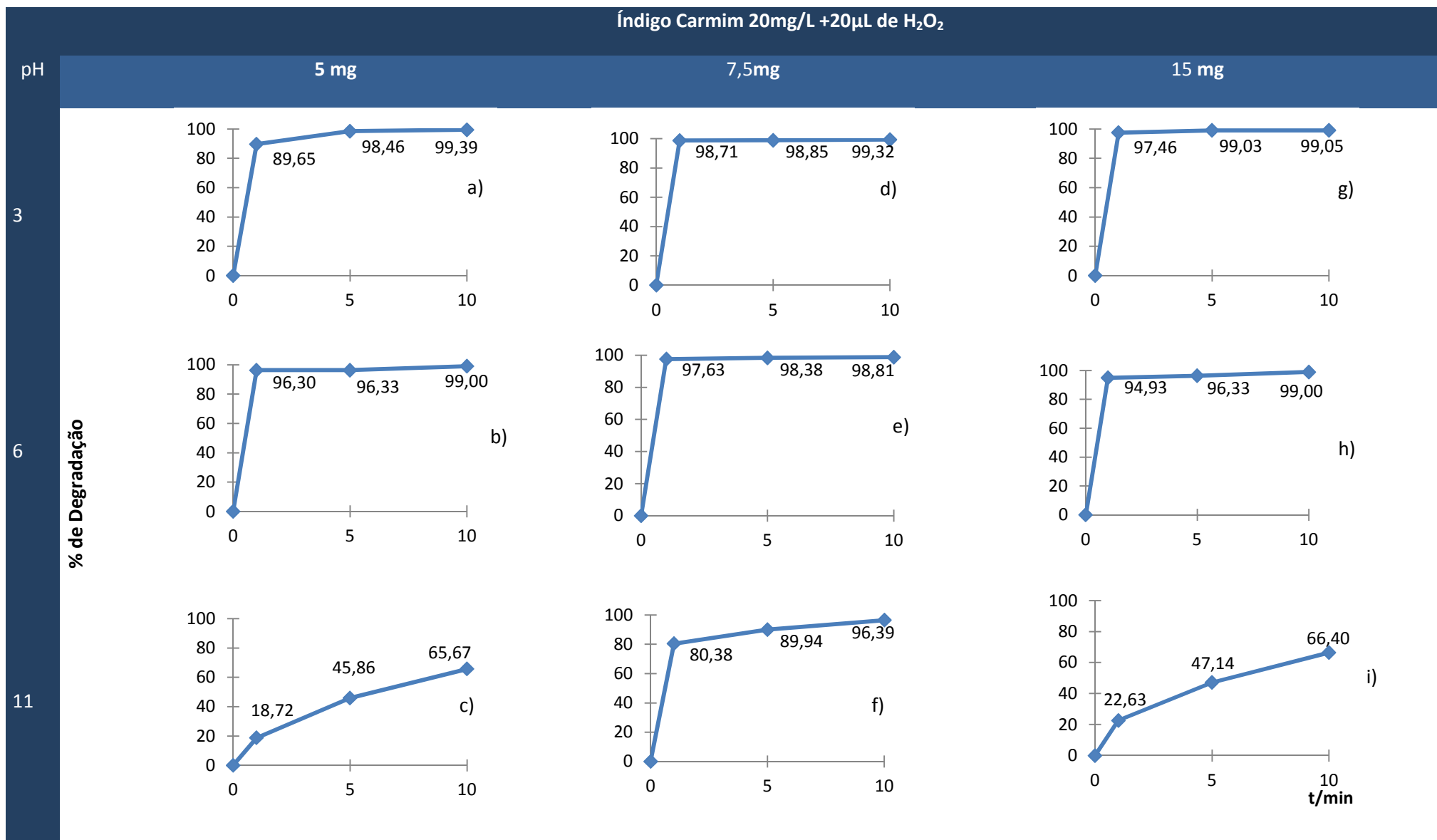


Fig 3.18 – Taxa de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) com reagente de Fenton (20 μL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a pH 3, (a) 5 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O ; d) 7,5 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O, g) 15 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O, a pH 6, (b) 5 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O ; e) 7,5 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O, h) 15 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O, a pH 11, (c) 5 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O ; f) 7,5 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O, i) 15 mg FeSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O.

Tab. 3.3 - Tabela resumo dos resultados obtidos na variação do volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para uma massa de 7,5 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , em termos de absorvância, e Taxa de degradação das amostras.

$\lambda=609 \text{ nm}$																		
t/min	pH3						pH6						pH11					
	10 $\mu\text{L}$		15 $\mu\text{L}$		20 $\mu\text{L}$		10 $\mu\text{L}$		15 $\mu\text{L}$		20 $\mu\text{L}$		10 $\mu\text{L}$		15 $\mu\text{L}$		20 $\mu\text{L}$	
	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação
0	0,8712	0,00	0,8712	0,00	0,8133	0,00	0,9089	0,00	0,9089	0,00	0,8133	0,00	0,7058	0,00	0,7058	0,00	0,8133	0,00
1	0,2139	75,45	0,0793	90,90	0,0105	98,71	0,0634	93,02	0,0515	95,49	0,0193	97,63	0,4937	30,04	0,4606	34,73	0,1596	80,38
5	0,0812	90,68	0,0596	93,16	0,0093	98,85	0,0607	93,32	0,0556	95,61	0,0132	98,38	0,3152	55,34	0,2748	61,07	0,0818	89,94
10	0,0659	92,44	0,0617	92,91	0,0056	99,32	0,0684	93,35	0,0595	95,67	0,0097	98,81	0,1999	71,68	0,1501	78,73	0,0294	96,39

Tab. 3.4 - Tabela resumo dos resultados obtidos na variação da massa de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  para um volume de 20  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  em termos de absorvância, e Taxa de degradação das amostras.

$\lambda=609 \text{ nm}$																		
t/min	pH 3						pH 6						pH 11					
	5mg		7,5 mg		15 mg		5mg		7,5 mg		15 mg		5mg		7,5 mg		15 mg	
	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação
0	0,8654	0,00	0,8133	0,00	0,8654	0,00	0,8266	0,00	0,8133	0,00	0,8266	0,00	0,7058	0,00	0,8133	0	0,7058	0,00
1	0,0896	89,65	0,0105	98,71	0,0220	97,46	0,0306	96,30	0,0193	97,63	0,0419	94,93	0,5736	18,72	0,1596	80,38	0,5460	22,63
5	0,0133	98,46	0,0093	98,85	0,0084	99,03	0,0303	96,33	0,0132	98,38	0,0303	96,33	0,3821	45,86	0,0818	89,94	0,3731	47,14
10	0,0053	99,39	0,0056	99,32	0,0082	99,05	0,0082	99,00	0,0097	98,81	0,0082	99,00	0,2423	65,67	0,0294	96,39	0,2371	66,40

Pela observação dos dados registados na tabela 3.3 é possível verificar que as melhores condições são obtidas para pH 3 na relação 7,5 mg de Sulfato de Ferro II heptahidratado para 20 µL de peróxido de hidrogénio.

Na análise das variações de volume por pH (ainda na tabela 3.3), é possível verificar que, a pH 3, a variação das taxas de degradação a 10 e 15 µL quando comparada com idênticos valores a 20 µL é maior do que a encontrada nos valores a pH 6. Quer isto dizer que a pH 6 se obtiveram em média melhores valores de taxa de degradação (mais elevados) para todos os valores de peróxido adicionado, quando comparado com pH 3. De igual modo é possível verificar que a pH 6 se obtém melhores resultados com volumes menores (10 e 15 µL) que a pH 3 sugerido que a reação tem efetivamente uma relação ideal entre os seus reagentes.

A pH 11 (ainda na tabela 3.3), observa-se um aumento mais gradual na taxa de degradação, não se chegando a alcançar os valores obtidos em meio ácido, atinge-se apenas 96% de degradação, contra os 99% obtidos a pH 3 e 6. Como foi referido anteriormente, à medida que o processo de Fenton decorre, verifica-se um aumento do pH do meio que pode ser controlado pela sua acidificação, no entanto em meio básico este fator pode ser um elemento inibidor da reação. Pelos resultados obtidos em 3.2.2, sabe-se também que estes resultados não resultam exclusivamente da degradação pelo reagente de Fenton mas também pela degradação do corante por ação direta do Hidróxido de Sódio. Pelo que, ao resultado obtido se deve eliminar o valor percentual correspondente a degradação por esse reagente, uma vez que ela acontece no momento imediato da adição do NaOH, sendo por isso totalmente independente do processo de Fenton.

Quando se comparam as análises aos diferentes valores de pH usados (tabela 3.4), verifica-se que a pH 6 se obtém uma maior uniformidade de resultados e valores de taxa de degradação sendo os valores obtidos bastante aceitáveis uma vez que ultrapassam sempre os 90%.

Na figura 3.17 a) d) e g) é possível verificar, para pH 3, que a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$ , é de fato determinante na rapidez do processo, uma que tanto a 7,5, como a 15 mg de  $\text{Fe}^{2+}$  se obtém um resultado acima dos 97% ao fim de um minuto de reação, no entanto também se constata que no final do ensaio a taxa de degradação das 3 amostras ultrapassa os 99%. Este resultado indica-nos que estas quantidades de  $\text{Fe}^{2+}$ , para esta concentração de corante não são um fator limitante para o rendimento da reação (ao contrário do que acontecia para 5 mg de  $\text{Fe}^{2+}$ ). Deste modo, qualquer

alteração nas taxas de degradação para os restantes valores de pH não decorre diretamente deste fato.

Também se verifica que a pH 6, figuras 3.17b) e) e h) e 3.18 b) e) e h), que se obtém um rendimento bastante alto, aproximadamente 99%, embora se verifique que nos comprimentos de onda inferiores a 400 nm a formação de uma maior variedade de bandas, quando comparando com o comportamento quase uniforme a pH 3, o que indica que apesar da cor ter já desaparecido da amostra ao comprimento de onda de absorção máximo, na zona do ultravioleta é possível observar que a reação é menos extensa do que observado a pH 3. Por outro lado, também pode estar associado a formação de complexos ou precipitados férricos associados ao aumento de pH, como facilmente se conclui por observação do espectro de absorção do reagente de Fenton isolado (Fig. 3.2).

A pH 11 observa-se um decréscimo de rendimento considerável, exceto na razão 7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , onde se verifica uma aproximação, embora de uma forma mais gradual, aos resultados encontrando a pH 3 e 6. De recordar, no entanto que como foi observado em 3.2.2, que aos resultados apresentados, aproximadamente 40%, devem ser atribuídos à ação direta do NaOH em solução. É no entanto visível na Fig. 3.17c), f) e i) e na Fig. 3.18 c), f) e i), que a degradação a pH 11 decorre de forma mais lenta e modo menos eficiente.

Apesar de a pH 3 com 5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se obter o melhor rendimento (99,39%), considerou-se como melhor a relação que estabelece nos diferentes valores de pH considerados os valores mais altos em termos de taxa de degradação, ou seja a **7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$** .

### 3.5.3 Determinação do sal de ferro mais adequado a ser usado na reação de Fenton

Nesta secção pretende-se investigar se o tipo de sal de Ferro II usado tem influência na eficiência na reação de Fenton. Por isso testou-se o uso de dois sais disponíveis, o Sulfato de Ferro II heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e o Sulfato de ferroso amoniacal Sulfato de ferro II e amónio, hexahidratado ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sal de Mohr.

As condições experimentais testadas foram as que até agora provaram conduzir a melhores resultados, isto é: Solução corante de Índigo Carmim 20 mg/L com 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{pH} = 3$ .

Considerando a massa já usada de Sulfato de ferro II heptahidratado como referência (7,5mg), foi ajustada a massa do de Sulfato de ferro II e amónio hexahidratado, de modo a que a quantidade do ião ferro II em solução de seja idêntica em ambos os ensaios.

Assim calculou-se o número de moles de ião Ferro II presente em 7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

$$M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278,006 \text{ g/mol}$$

$$M = 7,5 \times 10^{-3} \text{ g de } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

$$M = \frac{m}{n} \quad \text{logo} \quad n = \frac{7,5 \times 10^{-3}}{278,006}$$

$$n = 2,6978 \times 10^{-5} \text{ mol de } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

logo como temos uma relação de 1:1 temos

$$n = 2,6978 \times 10^{-5} \text{ mol de } \text{Fe}^{2+} \approx 0,027 \text{ mmol em } 100\text{mL}$$

A partir do número de moles de íons  $\text{Fe}^{2+}$  presente em 100 mL, determina-se massa necessária de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para conter esse mesmo número de moles (i.e.,  $2,6978 \times 10^{-5} \text{ mol de } \text{Fe}^{2+}$ ).

$$M (\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 392,125 \text{ g/mol}$$

$$n = 2,6978 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$M = \frac{m}{n}$$

logo

$$m = 2,6978 \times 10^{-5} \times 392,125$$

$$m = 0,0105787 \text{ g de } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Na figura 3.19 observa-se a degradação do Índigo Carmim, com os dois sais, bem como as respectivas taxas de degradação.

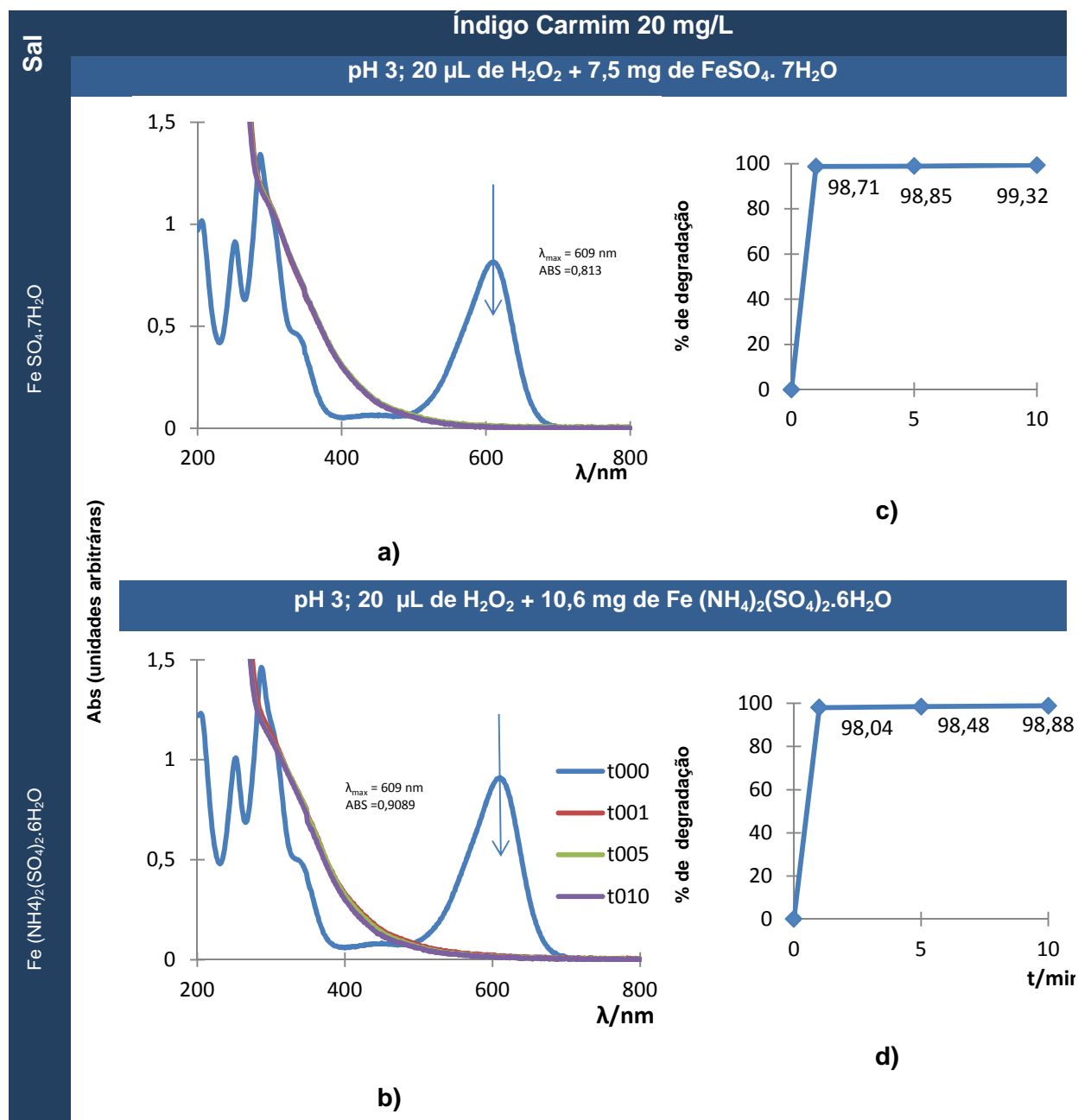


Fig 3.19 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) com 20  $\mu$ L de  $H_2O_2$ , a) 7,5 mg de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; b) 10,6 mg de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  respectivas taxas de degradação c) 7,5 mg de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; d) 10,6 mg de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

Da observação direta dos espectros de absorção na Fig. 3.19 a) e b), verifica-se que existem um comportamento idêntico ao longo de todos os comprimentos de onda observados, o que significa que apesar dos dois sais terem uma constituição química diferente, esta não influencia no processo de degradação, nem é relevante para o conjunto de substância de que se formam como consequência do processo de Fenton.



Na figura 3.20 comparam-se as taxas de degradação obtidas para as duas condições anteriormente definidas.

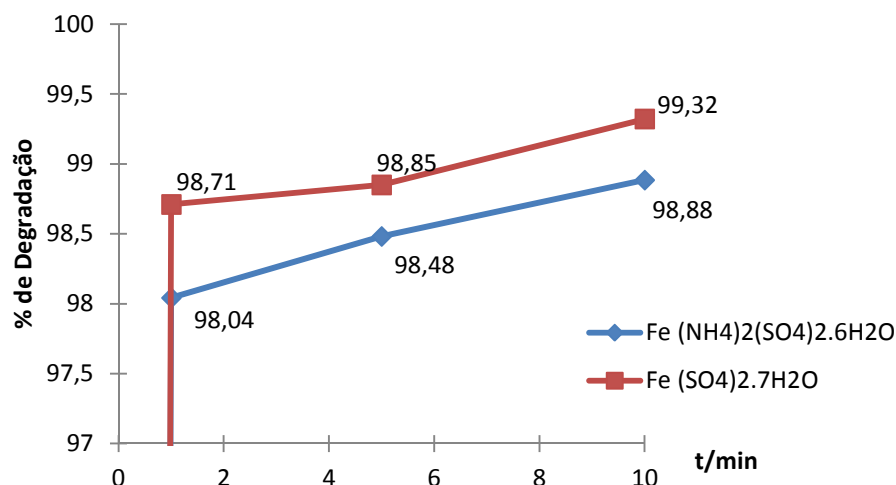


Fig 3.20 - Comparação das taxas de degradação da solução de Índigo Carmim (20 mg/L) obtidas 20 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O e Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, num ensaio de 10 min de duração.

Na tabela 3.5 reúnem-se os valores de absorvância resultantes dos ensaios anteriores, ao comprimento de onda máximo ( $\lambda=609$  nm), assim com as taxas de degradação observadas.

Tab.3.5 - Tabela resumo dos resultados obtidos nos ensaios de comparação do rendimento do processo de Fenton com os dois sais de ferro II (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, e Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), utilizando 20 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 20 mg/L de Índigo Carmim.

$\lambda = 609$ nm				
t/min	Fe (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		Fe (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	
	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação
0	0,9089	0,00	0,8133	0
1	0,0178	98,04	0,0105	98,71
5	0,0138	98,48	0,0093	98,85
10	0,0101	98,88	0,0056	99,32

Como é possível observar pela Fig. 3.19 e 3.20 e também pela tabela 3.5, tanto pelos espectros de absorção como pelo rendimento do processo de degradação, a diferença entre os dois sais não é significativa, sendo inferior a 1 %, pelo que a escolha do sal é indiferente. Poder-se-ia dizer que a escolha poderia estar associada ao custo dos sais, no entanto essa diferença de valores também não é significativa (ref. Consulta efetuada a José Manuel Gomes dos Santos).

Os resultados mostram que o processo de Fenton, depende apenas da presença de iões  $\text{Fe}^{2+}$  e de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , não sendo seletivo no entanto na origem dos iões de Ferro II. Pode no entanto ser um impedimento à reação de Fenton a presença de alguns aniões, nomeadamente o fosfato, fluoreto, cloreto e brometo, que dependendo das suas concentrações, formam iões complexos com o ferro em solução (Ferreira et al, 2010).

Pela análise mais atenta dos espectros de absorção da degradação do Índigo Carmim, por ação dos dois sais é possível verificar que os espectros são muito idênticos, o que pode ser uma indicação de que a degradação é totalmente independente dos outros iões em solução, ocorrendo da mesma forma e com a formação das mesmas substâncias.

O único cuidado a ter na preparação deste ensaio foi a necessidade de perceber que a relação entre os componentes no reagente de Fenton é feita entre os iões de Ferro II e o peróxido de hidrogénio, pelo que foi necessário ajustar a massa dos dois sais, para manter constante a proporção entre ambos.

Observou-se no entanto que é necessária maior massa de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , fator que a esta escala poderia ser importante, uma vez que torna mais fácil a pesagem das massas necessárias para os ensaios a realizar.

No entanto, foi escolhido o  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , por uma razão puramente técnica, que foi o fato de já haver, no presente estudo, um maior número de ensaios realizados com este sal.

### 3.6.4 Variação da concentração do corante, face a uma relação fixa entre os dois constituintes do reagente de Fenton

Com o estabelecimento da relação ideal entre os constituintes do reagente de Fenton na degradação da solução do corante Índigo Carmim (20 mg/L), torna-se importante perceber se esta razão é reprodutível e constante para diferentes concentrações de corante.

Deste modo foram escolhidas as seguintes condições experimentais a pH 3:

Tab. 3.6 - identificação da relação entre os constituintes do reagente de Fenton, para três concentrações diferentes do corante Índigo carmim

Concentração de Índigo Carmim		m (FeSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O) /mg	V (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) / $\mu$ L
A	10 mg/L	3,75	10
B	20 mg/L	7,50	20
C	40 mg/L	15,00	40

As concentrações utilizadas foram consideradas tendo com referência a concentração definida no ensaio Padrão em 2.5.1 (20 mg/L), deste modo foi escolhida uma concentração que representa metade (10 mg/L) e outra, o dobro (40 mg/L) da anteriormente usada para o Índigo Carmim. De seguida registam-se os espectros de absorção da degradação do corante de Índigo Carmim por ação do reagente de Fenton, nas concentrações pré-definidas.

Foi apenas analisada esta relação, para pH 3, uma vez que não é objetivo do ensaio perceber em que meio será mais eficiente o processo, mas apenas perceber se para diferentes concentrações de corante é possível manter a relação entre o sal de Ferro II e o Peróxido de Hidrogénio, encontrada nos ensaios anteriores.

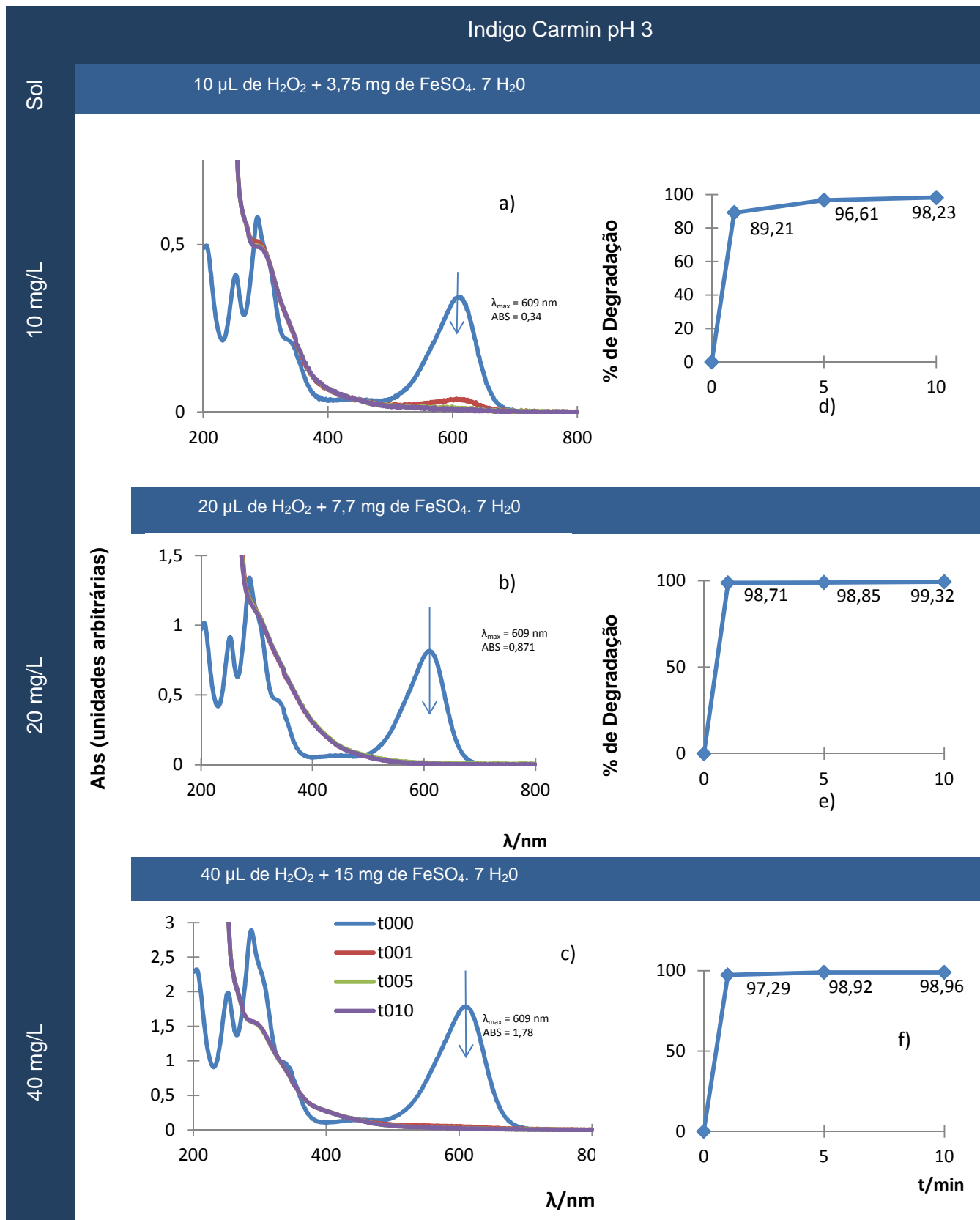


Fig. 3.21 - Espectros da degradação do Índigo Carmim e respectivas taxas de degradação: a) e d) 10 mg/L, 10 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 3,75 mg de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; b) e e) 20 mg/L, 20 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 7,5 mg de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; c) e f) 40 mg/L, 40 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 15 mg de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.

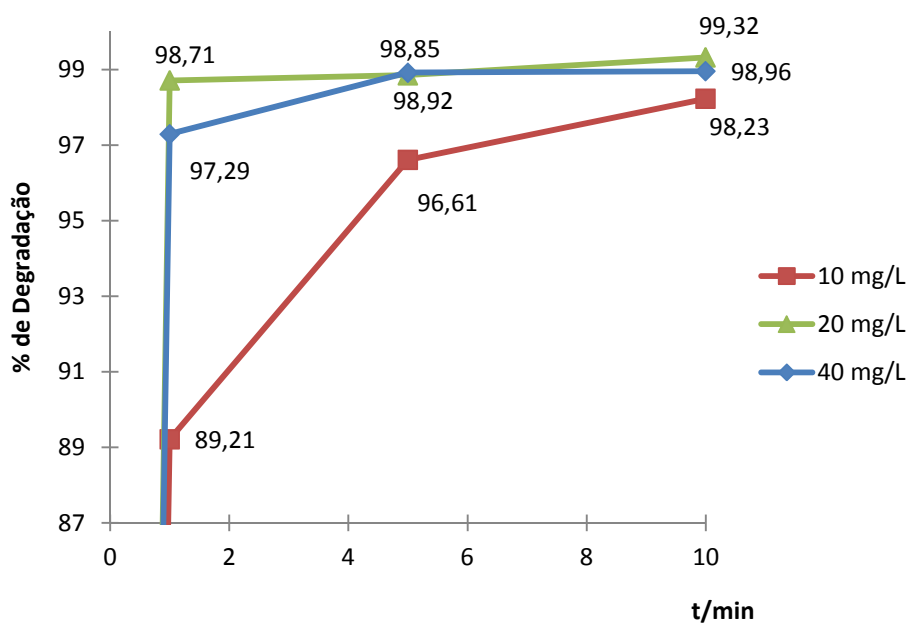


Fig. 3.22 - Comparação das taxas de degradação da solução de Índigo Carmim 10mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L e 10, 20 e 40  $\mu$ L de  $H_2O_2$ , respectivamente.

Na tabela 3.7 reúnem-se os valores resultantes dos ensaios anteriores, as absorvâncias a  $\lambda=609$  nm, no decurso do ensaio, bem com as respetivas taxas de degradação observadas.

Tab.3.7 - Tabela resumo dos resultados obtidos nos ensaios de verificação da reprodutibilidade na relação entre os elementos do reagente de Fenton, para diferentes concentrações de corante.

t/min	$\lambda = 609$ nm					
	10 mg/L		20 mg/L		40 mg/L	
	3,75 mg de Sal + 10 $\mu$ L $H_2O_2$		7,50 mg de Sal + 20 $\mu$ L $H_2O_2$		15,00 mg de Sal + 40 $\mu$ L $H_2O_2$	
	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação	Abs	% de degradação
0	0,3422	0	0,8133	0	1,7848	0
1	0,0369	89,21	0,0105	98,71	0,0483	97,29
5	0,0116	96,61	0,0093	98,85	0,0193	98,92
10	0,0061	98,23	0,0056	99,32	0,0186	98,96

Como se pode observar pela tabela 3.7 e pela figura 3.22, ao fim de 10 min de ensaio é possível, em qualquer uma das circunstâncias escolhidas para esta análise, alcançar-se pelo menos 98% de degradação do corante Índigo Carmim, o que confirma a reprodutibilidade da relação entre os constituintes do reagente de Fenton, para várias concentrações do Corante.

Na Figura 3.22 a) e d) é no entanto possível verificar que o processo para estas quantidades  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi mais lento, fato também observável na fig 3.18 a), onde com menor massa de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e maior volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se obtém o mesmo comportamento. Tal situação pode advir da dificuldade em uniformizar a distribuição do sal pela totalidade do volume da solução. A reação é mais lenta porque temos menor quantidade dos elementos que a fazem acontecer, por mL de solução.

### **3.6 Verificação das condições que condicionam a normal degradação do corante num sistema não ideal**

Como foi referido anteriormente, a existência de determinados iões em solução, condicionam a eficácia do reagente de Fenton (Ferreira, 2010). De entre estes destaca-se o Cloreto, elemento que pode ser acrescentado à água na sua preparação em estações de Tratamento de águas (ETA) (Tchobanoglous, 2003).

Deste modo considerando a relação ideal dos elementos do Reagente de Fenton definida em 3.5.2 foi analisada a degradação do corante considerando três solventes, água destilada, água da torneira e água do lago da Escola Superior de Tecnologia e Gestão.

Foram ainda observadas as diferenças entre os solventes em função do pH do meio. Os testes foram realizados a pH 3 e pH 6, com uma concentração de corante fixa de corante (20mg/L) e com 7,5 mg de Sulfato de Ferro II heptahidratado e 20 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

De referir que apesar do pH da água do lago poder assumir diferentes valores, no dia em que foi recolhida era igual a 6.

Na Fig. 3.23 serão então apresentados os resultados obtidos na análise da degradação do corante de índigo Carmin em solução preparada com água destilada, nos dois valores de pH, 3 e 6. Na fig. 3.24, apresentam-se os resultados obtidos na análise da degradação do corante de índigo Carmin em água da torneira, e por último, na Fig. 3.25, os resultados obtidos em água do lago.

Na Tabela 3.8 serão apresentados os resultados da variação das taxas de degradação do corante Índigo Carmim (20 mg/L), nos três solventes, a pH 3 e 6.

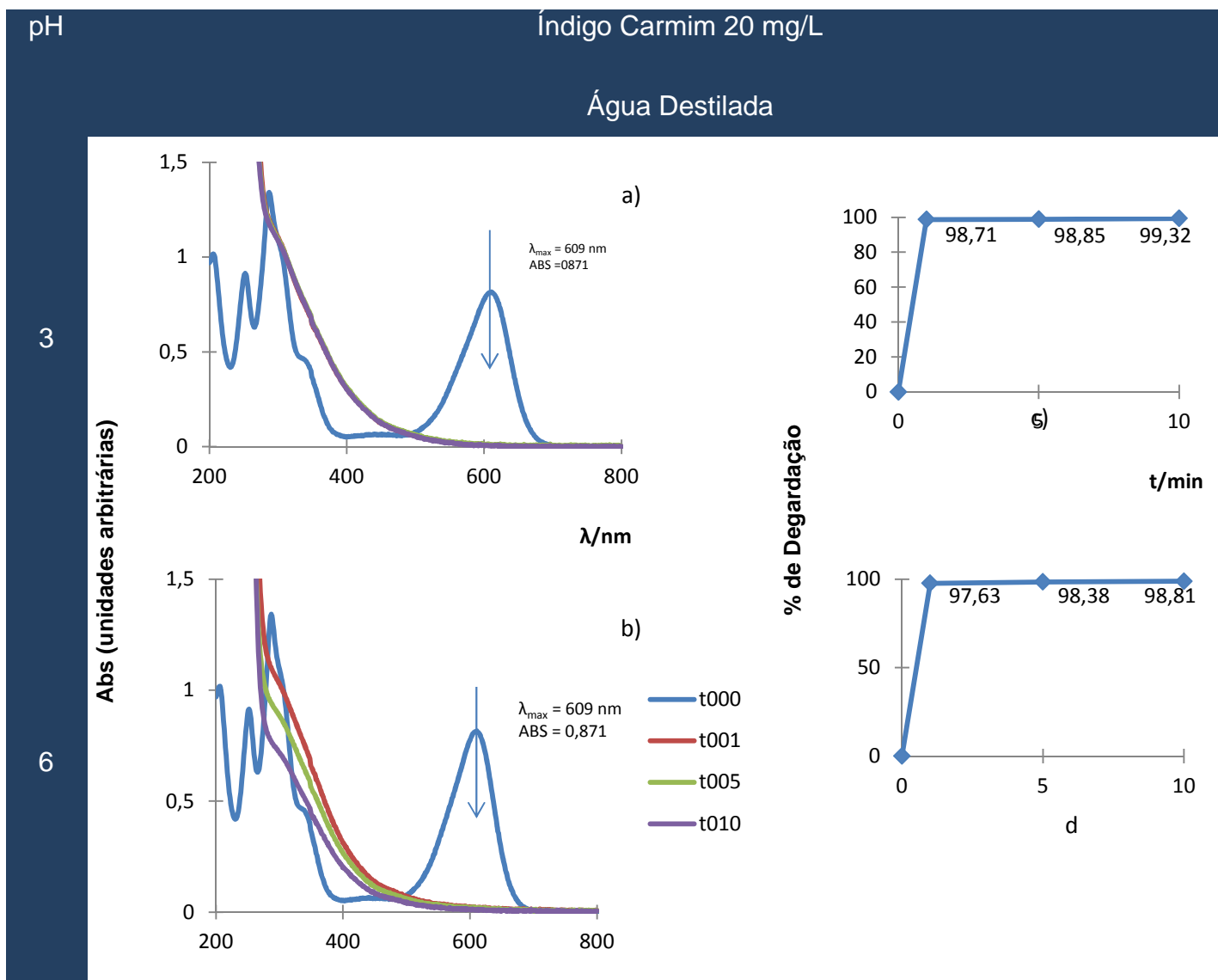


Fig. 3.23 - Espectros de Absorção da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água destilada e a) pH 3 e b) pH 6 e respectivas taxas de degradação a c) pH 3 e d) pH 6.

Com já foi referido anteriormente as condições observadas na figura anterior são apresentadas como sendo ideais em termos de solvente, uma vez que na água destilada não existem iões que possam de algum modo influenciar a reação. Estes resultados permitem assim estabelecer a base para a comparação entre os três solventes utilizados.

Como já foi discutido anteriormente em 3.5.1 degradação do corante Índigo Carmim (20 mg/L), com 7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , em meio ácido é bastante eficiente como se comprova pela Fig. 3.23 c) e d).



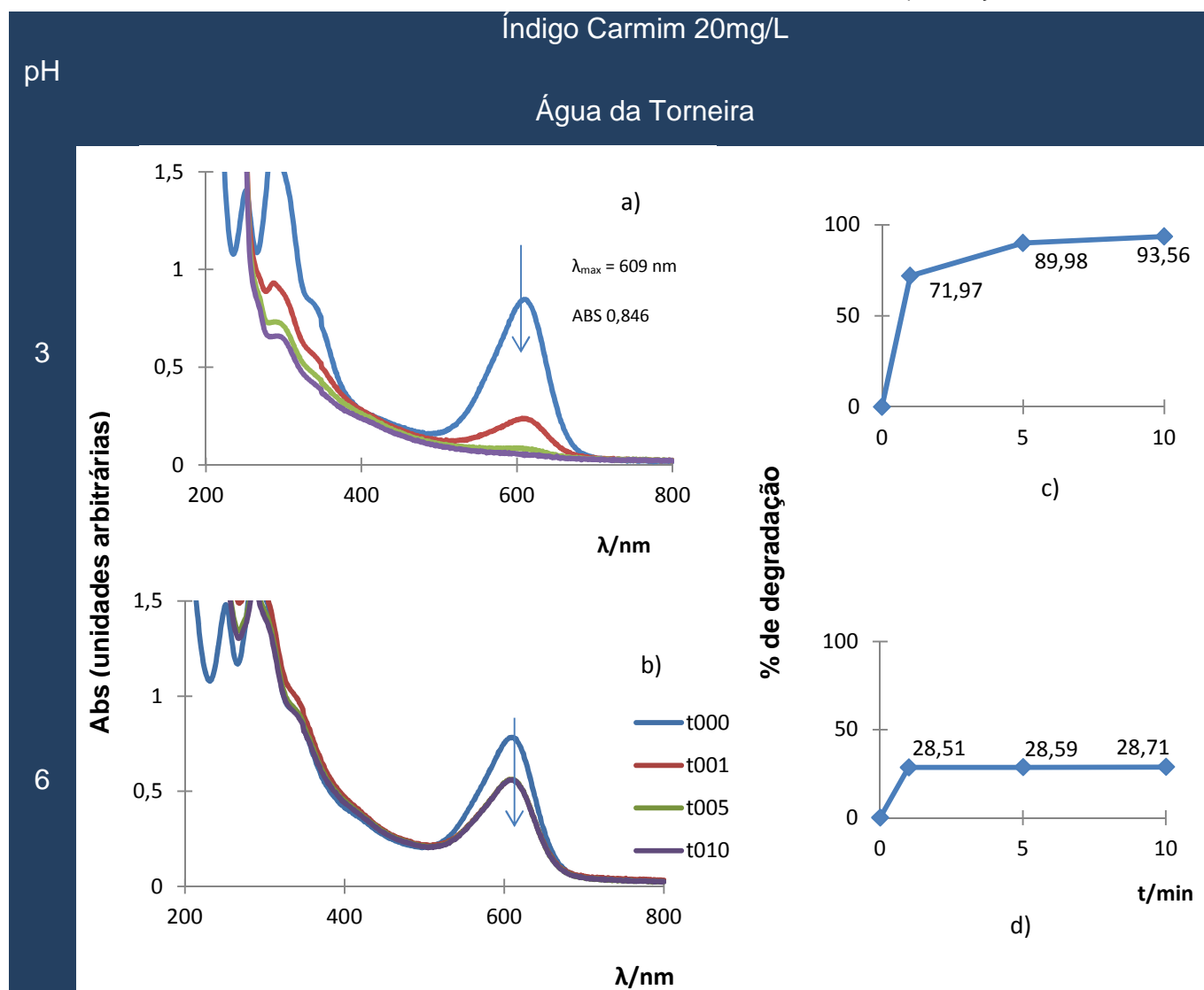


Fig. 3.24 - Espectros de Absorção da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água da torneira a a) pH 3 e b) pH 6 e respectivas taxas de degradação a c) pH 3 e d) pH 6.

A utilização da água da torneira neste ensaio serve apenas de exemplo de uma solução contendo vários iões que podem interferir no desempenho do reagente de Fenton.

Como é possível verificar pela análise da figura anterior, nestas condições, torna-se evidente que o pH do meio onde ocorre a degradação é um fator essencial que deve ser controlado. A reação que a pH 3 apresenta uma taxa de degradação de 93,6% diminui o seu rendimento para 28,7%, a pH 6. Este fato sugere que, a pH 6, ocorre a eliminação dos iões de  $\text{Fe}^{2+}$  da solução, reduzindo a efetividade do processo de Fenton.

Estes ensaios são bastante rápidos, estabilizando a degradação do corante ao fim de 10 minutos de reação, no entanto, num processo contínuo será importante manter o controlo do pH da solução (Castro, 2001), uma vez que ao longo do processo o pH do meio sobe e, como observamos na Fig. 3.24, decresce o rendimento do processo.

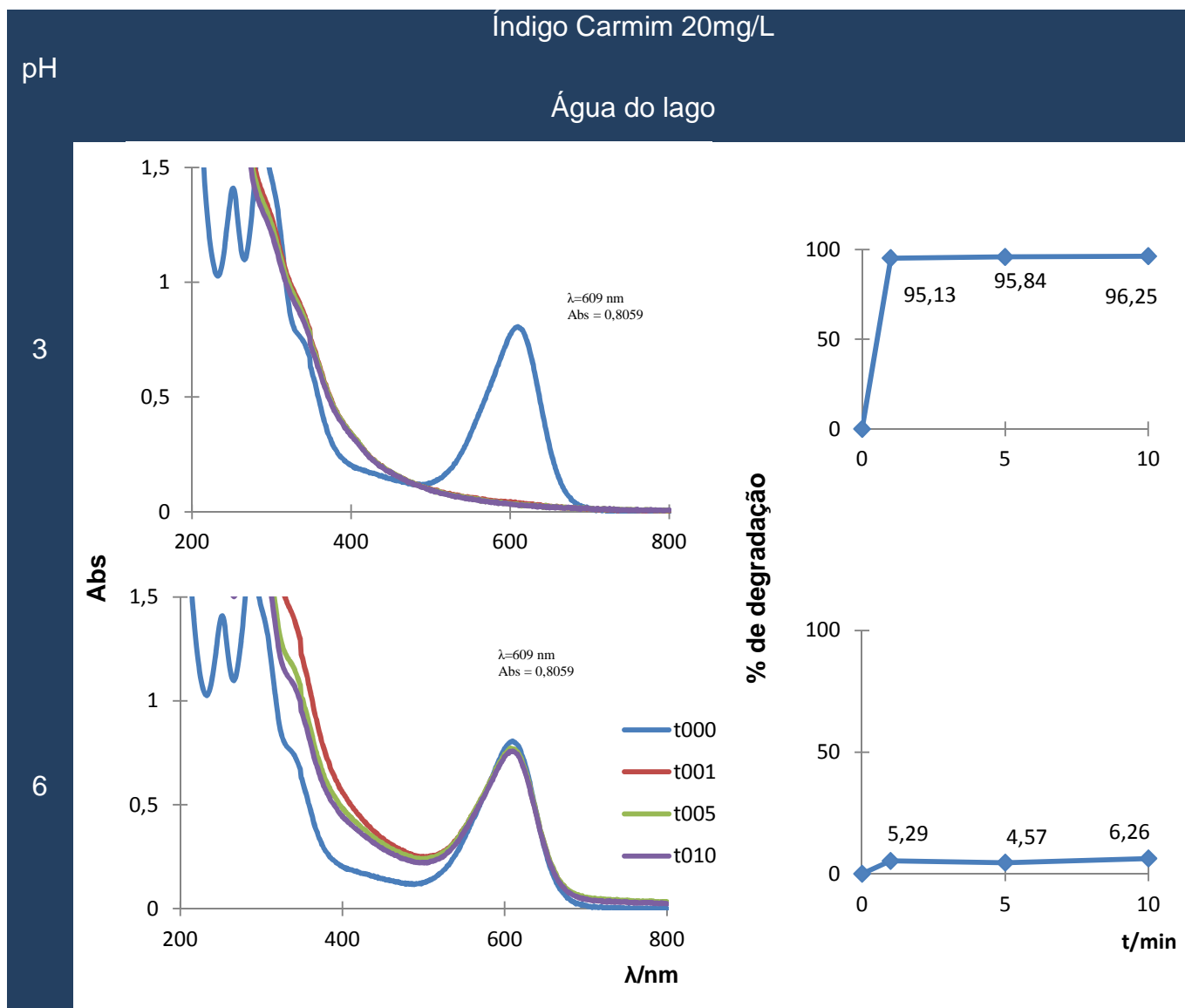


Fig. 3.25 - Espectros de Absorção da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água do lago; a) pH 3 e b) pH 6 e respectivas taxas de degradação c) pH 3 e d) pH 6.

A água do lago da ESTG, neste trabalho representa uma solução cuja constituição é desconhecida e variável. Este ensaio é apenas representativo, simulando as condições de um possível efluente.

Os resultados poderiam ser mais conclusivos se tivesse sido possível utilizar um efluente real contendo este corante na concentração pré-estabelecida para esta comparação.

Assim como no ensaio anterior com a água da torneira, observa-se por comparação entre 3.25 c) e d), que a reação depende menos da constituição da solução e mais do pH do meio onde a degradação ocorre.

Apresenta-se na figura seguinte o resumo dos ensaios anteriores respectiva comparação por valor de pH do meio e por solvente utilizado.

pH

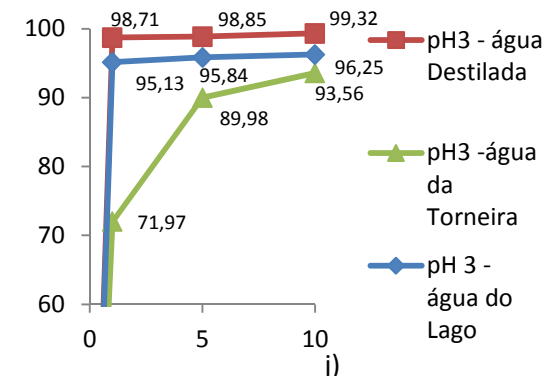
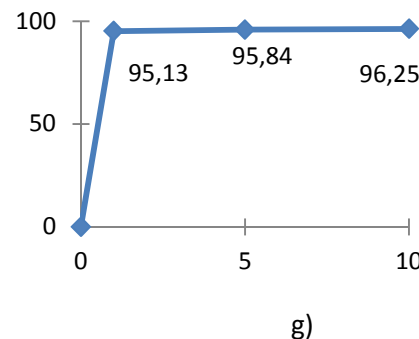
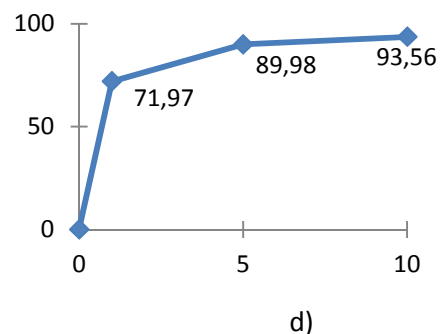
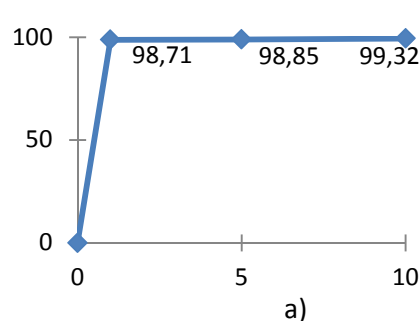
Água Destilada

Água da Torneira

Água do Lago

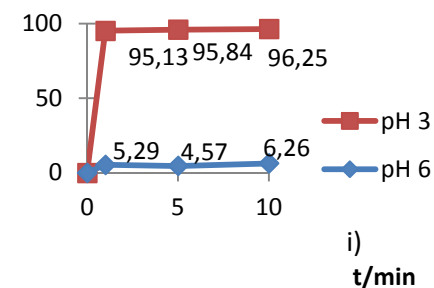
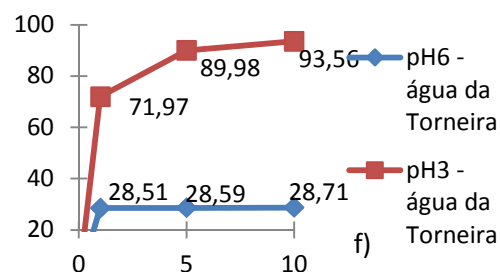
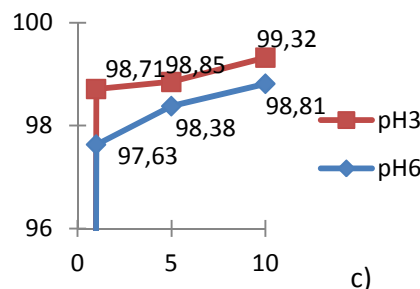
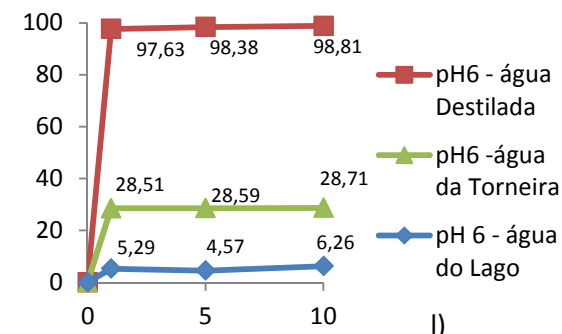
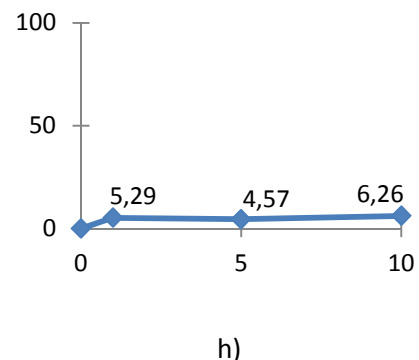
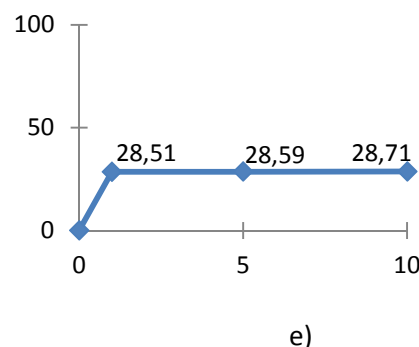
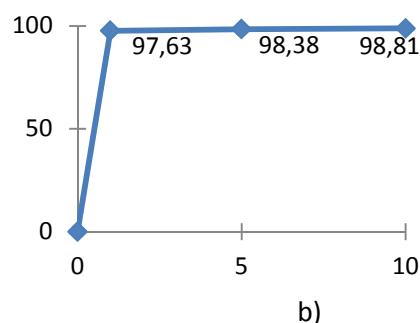
Comparação

3



6

% de degradação



3.26 –Taxas de degradação do corante Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada a) pH 3, b) pH 6, em água da torneira d) pH 3, e) pH 6, água do lago g) pH 3, h) pH 6 e a Comparação das taxa de degradação por solvente c) água destilada, f) água da torneira, i) água do lago, e a comparação das taxas de degradação por pH j) pH 3 e l) pH 6.

Tabela 3.8 - Tabela resumo das taxas de degradação observadas, na degradação do Índigo Carmim (20mg/L), em água destilada, água da torneira e água do lago, a pH 3 e 6.

pH	t/min	Água destilada	Água da torneira	Água do Lago
		% de Degradação		
3	0	0	0	0
	1	98,71	71,97	95,13
	5	98,85	89,98	95,84
	10	99,32	93,56	96,25
6	0	0	0	0
	1	97,63	28,51	5,29
	5	98,38	28,59	4,57
	10	98,81	28,71	6,26

Na tabela 3.8 é possível observar que a pH 3, o comportamento da degradação do Índigo Carmim, nas condições pré-definidas entre o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nos três solventes, é indiferente obtendo-se um rendimento superior a 96 %, no entanto a pH 6 o rendimento na solução em água da torneira e com a água do lago, diminui consideravelmente, para 28,71% e 6,26% respetivamente. Verifica-se em todos os ensaios que apesar do salto quantitativo, em termos de degradação do corante, no primeiro minuto que a degradação a pH 6 progride de forma mais lenta.

Em termos de resultados individuais, nomeadamente os obtidos a pH 6, com água da torneira (Fig 3. 24 b) e e), a diminuição ocorre como já foi referido anteriormente pela presença de iões cloreto em solução e pela formação de complexos de ferro e cloro (Ferreira, 2010).

No que concerne a solução de corante preparada com água do lago, cuja natureza em termos de constituição é desconhecida, permite-nos observar que o comportamento do processo de Fenton é bastante eficiente a pH 3, no entanto com o aumento do valor pH o processo torna-se seletivo em relação aos elementos que existem em solução.

No tratamento de um efluente Têxtil real, nem sempre é possível conhecer a sua natureza pelo que se torna importante perceber que a metodologia de Fenton pode ser aplicada desde que se proceda a correção do pH do meio onde ocorre a reação.

### 3.7 Aplicação do Processo de Foto-Fenton na remediação do Índigo Carmin em água (nas situações mais desfavoráveis do processo de Fenton)

A eficiência do reagente Fenton pode ser melhorada pelo uso combinado de radiação UV-Visível, que pode ser conseguida pela exposição solar ou pelo uso de qualquer outra radiação (ver equação 1.9, da secção 1.3.7).

Esta situação é resultado da recuperação de Ferro II, pela sua redução. Este processo, por sua vez, produz mais radicais hidroxilo, para além do fato de que a introdução do Ferro II pode conduzir ao recomeço do processo de oxidação, assim exista peróxido de hidrogénio em solução.

Em condições de exposição à luz solar ou qualquer outra radiação UV-Vis, o reagente de Fenton adquire assim a designação de foto-Fenton. Escusado será dizer que o uso de radiação solar poderá tornar o processo altamente vantajoso em termos energéticos.

Pretende-se nesta secção, compreender e verificar como o processo de Fenton pode ser melhorado pela introdução da Luz, ou então entender-se que num sistema real a oxidação e a redução do ferro pode correr em contínuo traduzindo-se isso por um aumento do rendimento.

Deste modo escolheram-se as condições em que se observou menor rendimento de degradação do Índigo Carmin, para analisar em que termos se pode melhorar o processo através do uso combinado de radiação. Assim sendo as condições desta análise foram:

**Teste 1** - Solução a pH 6, utilizando como solvente a água do lago (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  com 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ );

**Teste 2** - Solução a pH 11, utilizando como solvente a água destilada (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  com 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ );

**Teste 3** - Solução a pH 6, utilizando como solvente a água da torneira (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  com 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ );

A descrição do processo não é apresentada em 2.5.3.5, de uma forma específica porque as condições experimentais para a sua realização só foram encontradas em função da observação dos resultados neste capítulo.

### 3.7.1 Remediação por Foto-Fenton do corante em água do lago, a pH 6 com 7,5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$

De modo a obter um fator de comparação para o ensaio de Foto-Fenton, foi feito um ensaio de referência (sem luz) utilizando uma solução de Índigo Carmim 20 mg/L, preparada com água do Lago à qual foi adicionado 7,5 mg de Sulfato de Ferro heptahidratado e 20  $\mu\text{L}$  de Peróxido de Hidrogénio.

A amostra foi mantida no escuro durante toda a duração do ensaio. O ensaio nestas condições teve a duração de 20 min, com recolhas de amostras ao fim de 1, 5, 10, 15 e 20 minutos, para leitura do espectro de absorção.

Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 3.27 e 3.28.

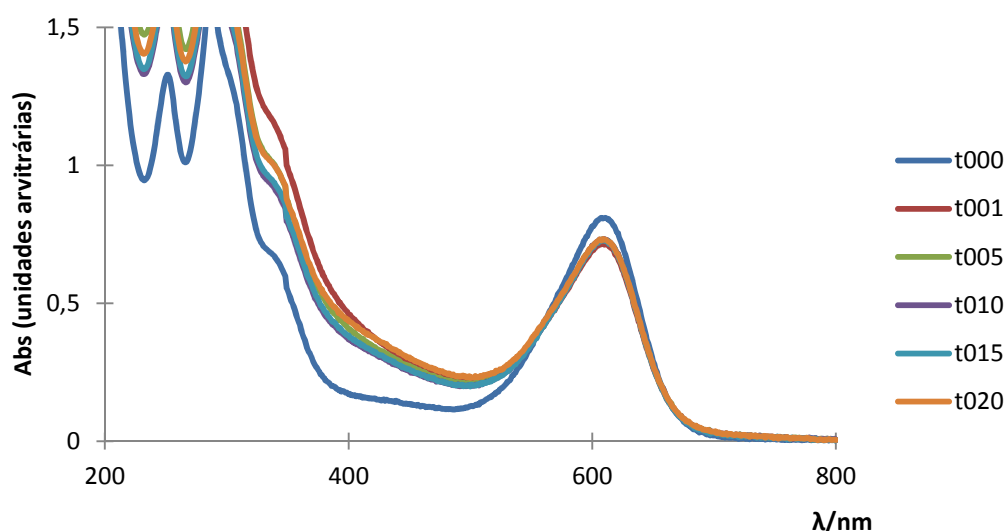


Fig 3.27 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água do lago a pH 6 por ação do reagente de **Fenton** (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Verifica-se na Fig. 3.27, que o processo de degradação deixa de se realizar ao fim de um minuto de reação. Este fato pode também ser comprovado pela Fig.3.28. No entanto a comprimentos de onda inferior a 400 nm verifica-se que, continuam a aparecer novas bandas que podem traduzir o aparecimento de novas substâncias, tanto pelo resultado direto da degradação em análise ou por novas degradações em constituintes mais simples em termos de estrutura.

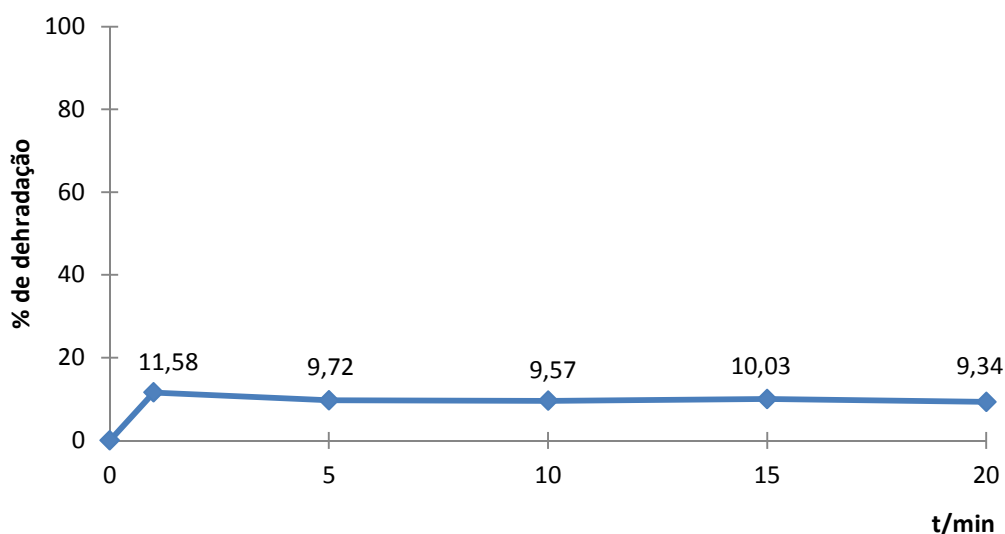


Fig 3.28 - taxa de degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água do lago a pH 6 por ação do reagente de **Fenton** (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) num ensaio de 20 min.

Apesar de centrifugadas, encontramos pequenas variações que resultam da dificuldade de eliminar o precipitado da amostra. No entanto parece-me razoável aceitar que o valor da taxa de degradação estará entre 9 e 10 %. Não se considerou o primeiro valor para esta conclusão, porque para se obter esta leitura ao fim do 1 minuto de ensaio não foi possível realizar corretamente a centrifugação da amostra, existindo assim ainda algum precipitado na solução submetida ao espectrofotómetro.

Repetiu-se de seguida as condições em termos preparação da amostra, expondo-a agora à Luz.

Nesta situação foi acrescentada uma etapa, que se passa a descrever:

- Ao fim de 20 min de ensaio, o pH da solução resultante foi corrigido para 3. Procedeu-se novamente a recolha de amostras aos 35, 40, e 120 minutos de ensaio.

Esta etapa foi acrescentada para perceber se o processo de Foto-Fenton também depende da correção do pH do meio onde ocorre.

De seguida apresentam-se os resultados do ensaio de degradação do Índigo Carmim (20mg/L) por ação do Foto-Fenton (7,5 mg de Sulfato de Ferro heptahidratado e 20  $\mu\text{L}$ ).

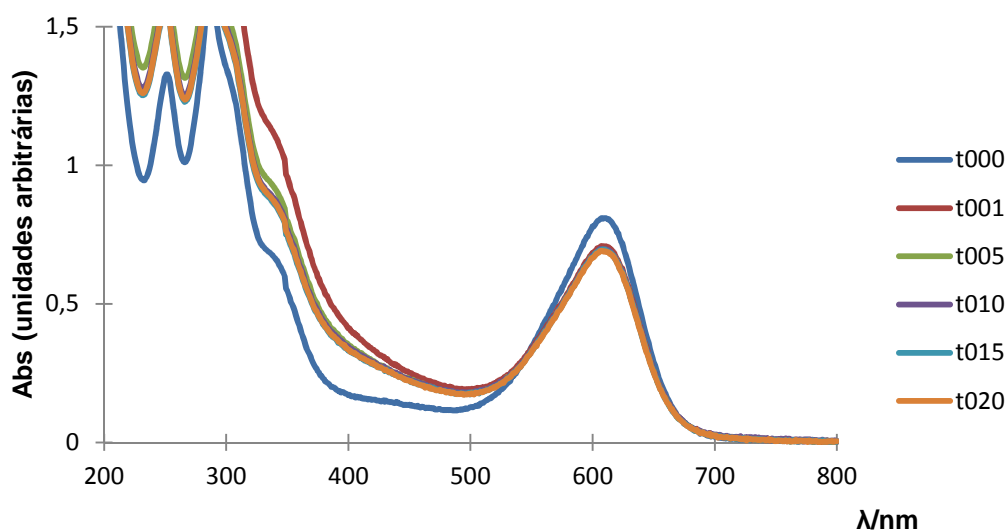


Fig 3.29 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água do lago a pH 6 por ação do **Foto-Fenton** (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Como se pode constatar pela análise das Fig. 3.29 e 3.30, verifica-se uma diminuição da concentração, observada pela diminuição da intensidade da absorvância a  $\lambda = 609 \text{ nm}$ , no primeiro minuto, no entanto a degradação estabiliza logo após. O resultado não aparenta ser muito diferente do obtido apenas pelo processo de Fenton. De modo a entender quantitativamente as variações registadas, apresenta-se na figura seguinte as taxas de degradação obtidas neste comprimento de onda.

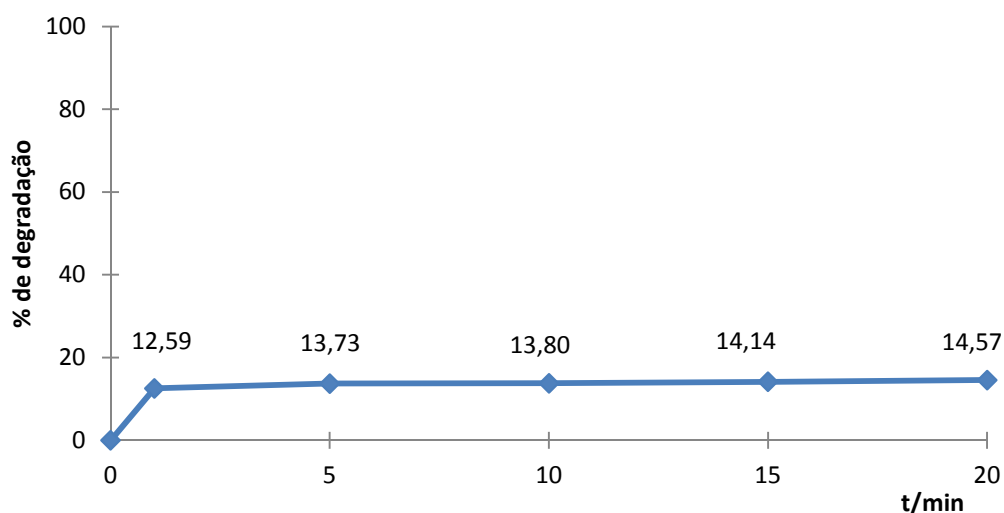


Fig 3.30 - Taxa de degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água do lago a pH 6 por ação do **Foto-Fenton** (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) num ensaio de 20 min.



Como se observa na figura 3.29, confirma-se a hipótese anterior. Um minuto após o início do ensaio atinge-se 12,6 % de degradação do corante, no entanto nos dezoito minutos seguintes apenas se observa uma degradação de 2%, que pode não resultar diretamente do reagente de Fenton, mas sim de uma possível súbita do valor de pH no meio onde ocorre a reação, resultante da formação de iões hidróxido de acordo com a reação (ver equação 1.1, da secção 1.3.7) da metodologia de Fenton e da ausência de iões  $H^+$ , para os eliminar.

Com o objetivo de perceber o comportamento do processo, antes e após a correção do pH da amostra em análise, registou-se na Fig. 3.31, a evolução das taxas de degradação do corante de Índigo Carmim (20 mg/L), durante a duração total do ensaio, permitindo ter uma visão geral das várias etapas do processo de degradação associado a este ensaio de Foto-Fenton.

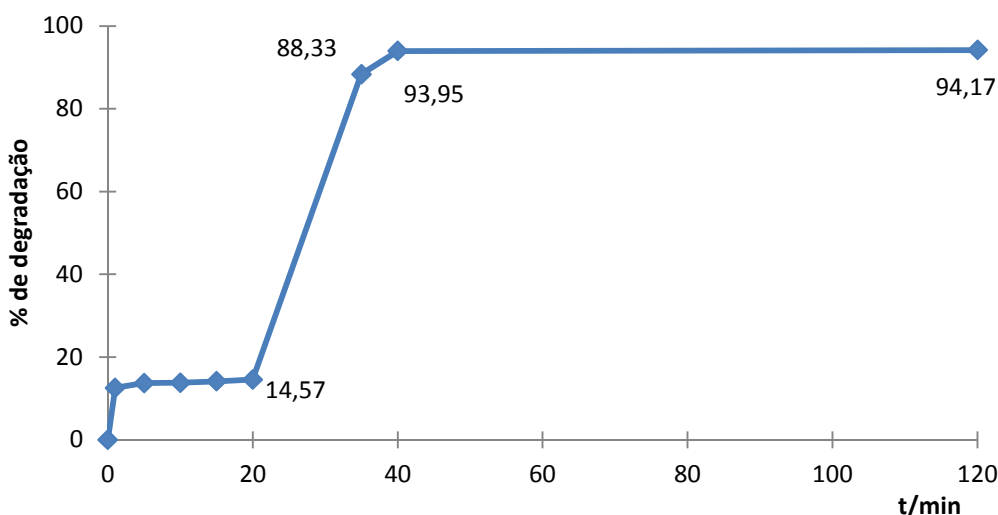


Fig 3.31 - Taxa de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água do lago a pH 6 por ação do Foto-Fenton (7,5 mg de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  e 20  $\mu L$  de  $H_2O_2$ ) num ensaio de 20 min.

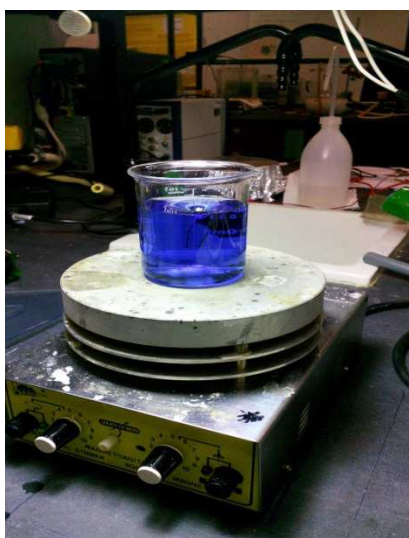
O ensaio decorreu em contínuo, sem ser adicionado mais peróxido de hidrogénio, pelo que os resultados observados podem estar associados ao processo Foto-Fenton à recuperação do  $Fe^{2+}$  e a formação de mais radicais hidroxilo ou à correção do pH de 6 para 3. No entanto, de modo a esclarecer esta questão, no próximo teste será adicionada mais uma etapa, que consistirá na adição de mais corante, 10 minutos após a correção do pH da amostra (ver 3.7.2).

Como é possível observar pela Fig. 3.31 em conjugação com os resultados apresentados na Fig. 3.30, antes do acerto do pH a 3, a degradação do corante tinha estabilizado nos 14,5%, indicando-nos que o processo estava parado, por se terem consumido um ou os dois reagentes que constituem o reagente de Fenton.

No entanto, como no Fenton, o processo é dependente do pH do meio onde ocorre, bastou 20 minutos, após a adição de ácido acético à solução, para se eliminar 90 % da cor da mesma. Este valor representa um acréscimo superior a 75%. Ficou-se no entanto sem saber se este acréscimo é exclusivamente devido ao acerto do pH=3, e portanto resultante do processo de Fenton, ou se devido à irradiação da amostra.

Na Fig. 3.32 apresentam-se fotografias do processo desde o momento em que se corrige o pH da solução onde ocorre a degradação do Índigo Carmim. O acompanhamento das fotografias permitirá ter uma perspetiva mais imediata da evolução do processo.

Na Fig. 3.32 a), observamos que aos 20 minutos do início do ensaio, ainda existia cor na solução em análise, aproximadamente 85% da cor inicial (ver figura 3.30 e 3.31), no entanto após a adição ácido é possível ver que o processo de degradação é retomado e que, aos 120 minutos do início do ensaio se obteve a eliminação total da cor do corante.



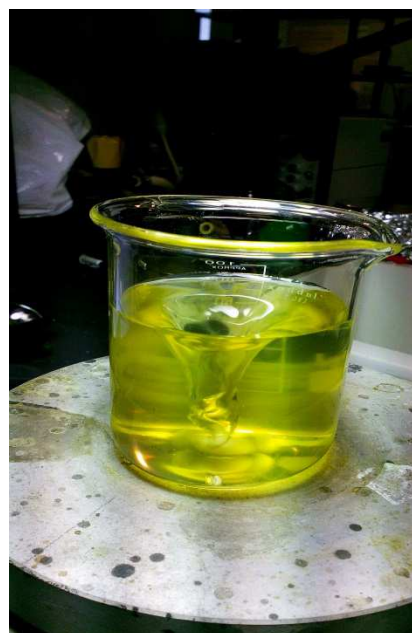
a)



b)



c)



d)

Fig 3.32 - Fotografias da evolução do processo de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água do lago após correção do pH da solução de 6 para 3. a) antes da correção, b) 15 min após correção, c) 20 min após correção e d) 100 min após correção.

### 3.7.2 Remediação por Foto-Fenton do corante em água destilada, a pH 11 com 5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$

Este segundo ensaio será realizado com as piores condições verificadas na utilização da água destilada como solvente. Deste modo as condições observadas foram:

Solução de Corante de Índigo Carmim (20 mg/L) com 5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a pH 11.

Com objetivo de construir uma referência para 20 minutos de ensaio, utilizando o processo de Fenton nestas condições, foi feito um novo ensaio. Anteriormente os ensaios foram todos interrompidos aos 10 minutos, que era o tempo que demorava a completar o ensaio a pH 3 e 6. As recolhas de amostras foram realizadas a 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após o início e os resultados são apresentados na Fig. 3.33.

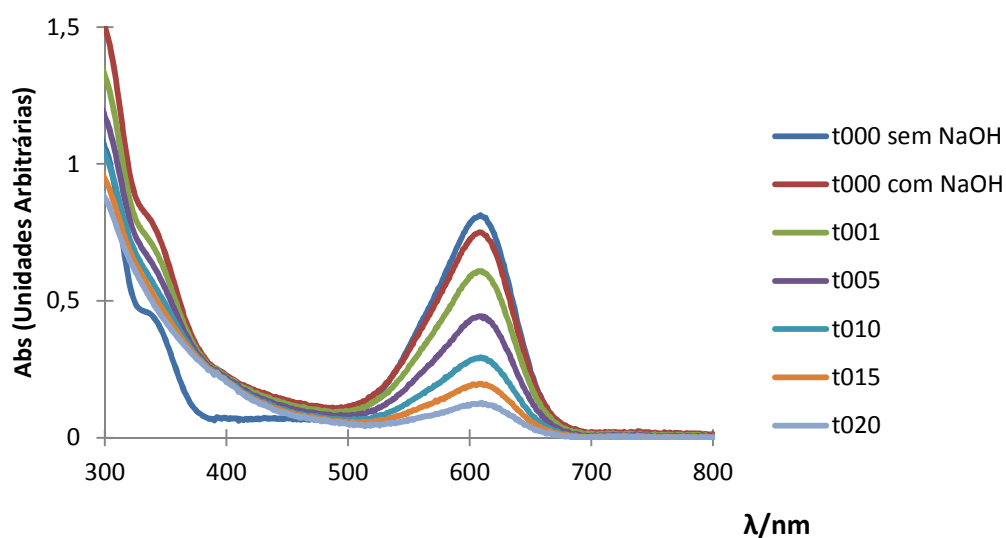


Fig 3.33 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada a pH 11 por ação do reagente de **Fenton** (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), num ensaio de 20 min.

Apresenta-se de seguida a evolução da taxa de degradação Índigo Carmim.

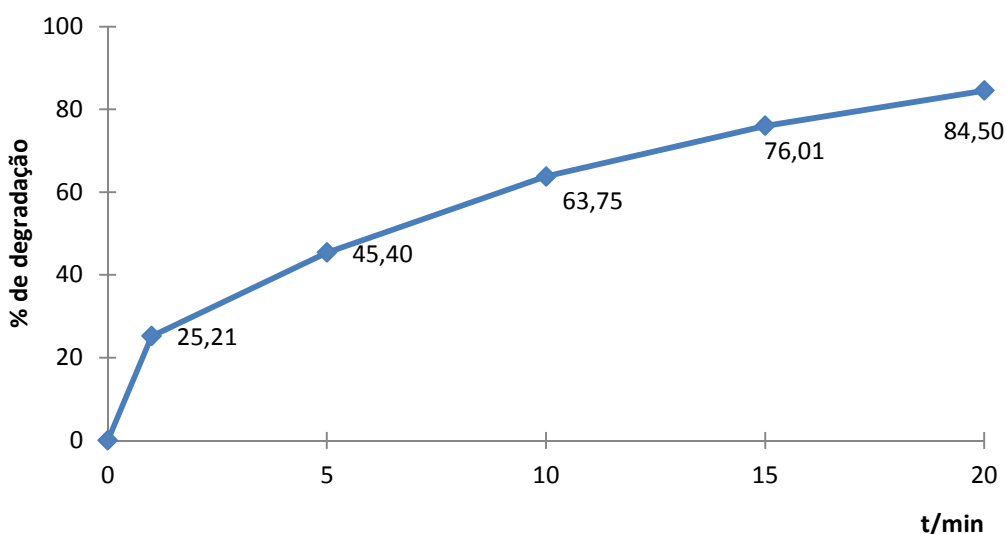


Fig 3.34 - Taxa de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada a pH 11 por ação do reagente de **Fenton** (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) num ensaio de 20 min.

Com objetivo de esclarecer a dúvida observada em 7.3.1, nomeadamente, perceber se a alteração observada após correção a 3 do pH do meio, foi resultado ou não do processo de Foto-Fenton, alterou-se ligeiramente o processo para englobar após os 30 minutos de análise a adição de 10 mL de Corante. Podemos compreender o ensaio do seguinte modo:

**Etapas 1** - Os primeiros 20 minutos, sem correção de pH.

**Etapas 2** - Entre os 20 e os 30 minutos, com correção de pH a 3.

**Etapas 3** - Aos 30 minutos, após recolha da amostra para a leitura do espectro de absorção, foi adicionando 10 mL da solução mãe de corante Índigo Carmim (20 mg/L).

De seguida, na Fig. 3.35 será apresentado o espectro de absorção da totalidade do ensaio, e depois nas imagens seguintes o espectro de absorção por cada uma das etapas indicadas.

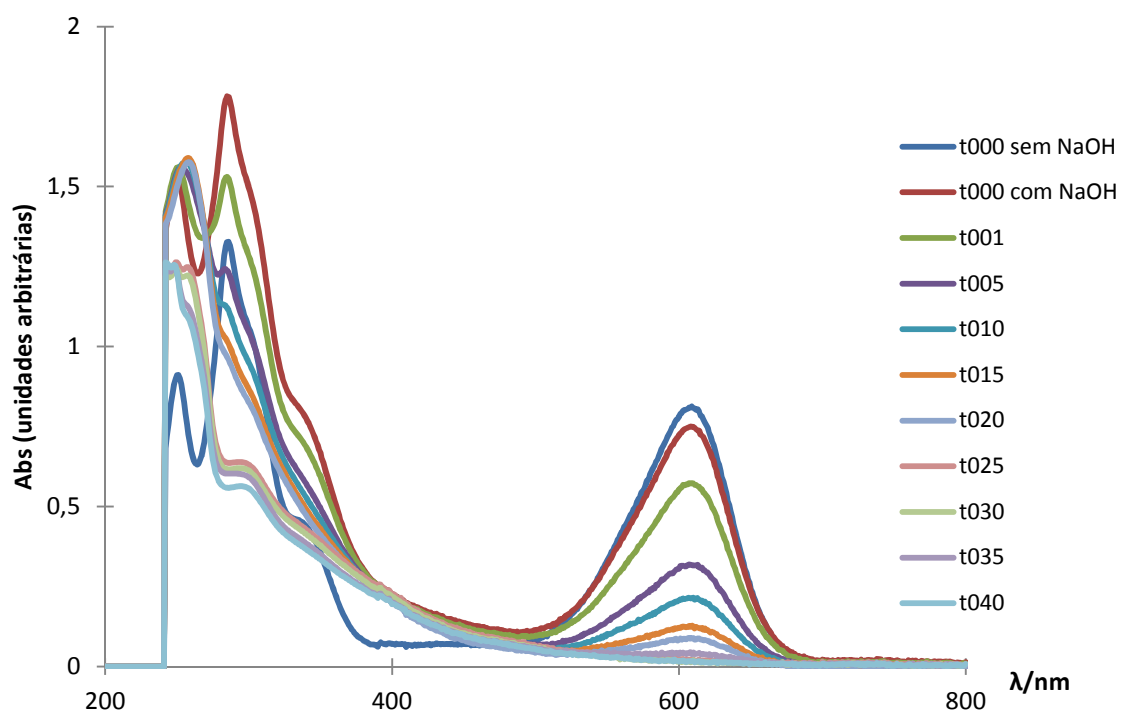


Fig 3.35 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada a pH 11 por ação de **Foto-Fenton** (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação), na totalidade do ensaio.

- **Etapa 1**

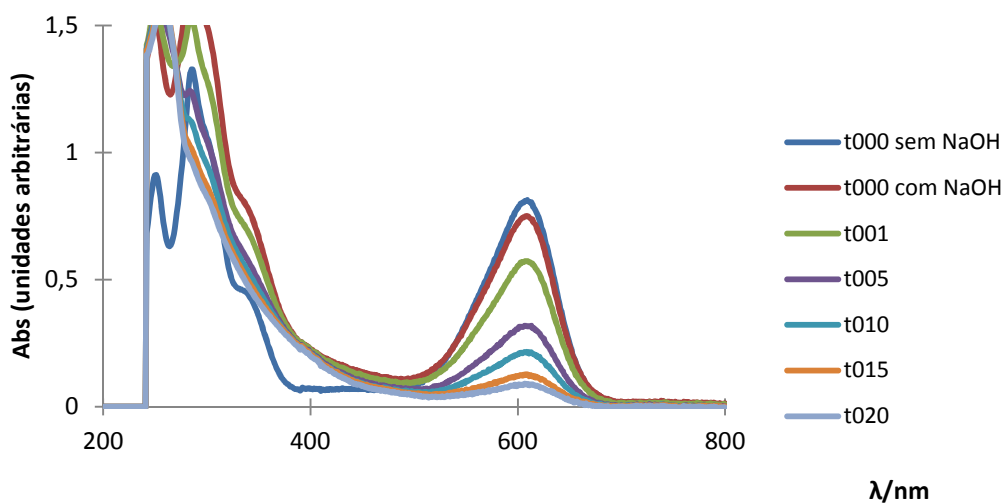


Fig 3.36 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água destilada a pH 1 por ação de Foto-Fenton (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação), nos primeiros 20 min de ensaio.

### • Etapa 2

Como foi referido anteriormente esta etapa acompanha de degradação do corante Índigo Carmim, partir do momento em que se corrige o pH. A figura seguinte apresenta no entanto para referência, aos 20 min um espectro de absorção do momento antes da adição do ácido.

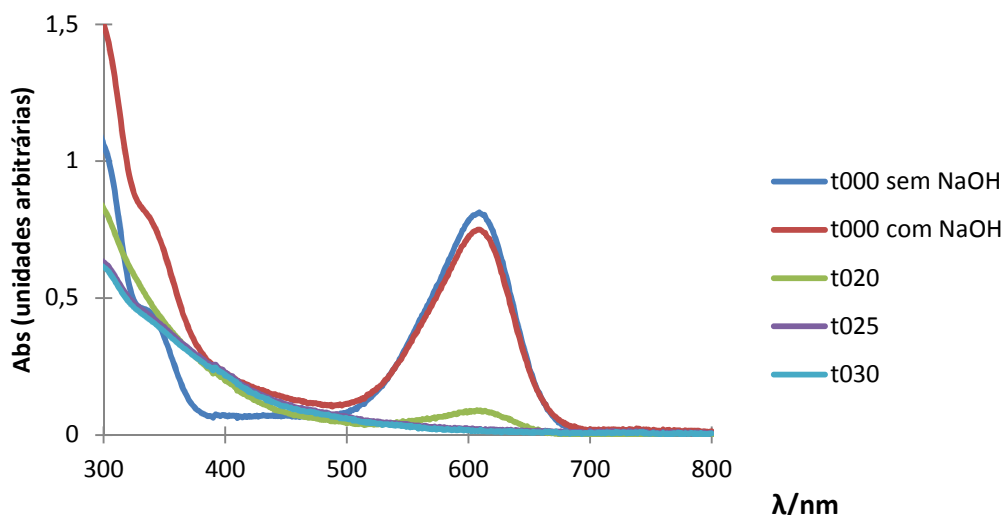


Fig. 3.37 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água destilada a pH 11 por ação de **Foto-Fenton** (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação), entre os 20 e os 30 min de ensaio.

Como se verifica na Fig. 3.36 o processo de degradação que ocorria nestas condições evoluiu de forma lenta até aos 20 min de ensaio, no entanto, como se observa na Fig. 3.37, após a adição do ácido constata-se que em 5 min se elimina praticamente toda a cor residual que existia.

Na etapa 3 pretende-se observar se a alteração do pH do meio reacional contribui para a ativação do processo de Foto-Fenton, permitindo assim a regeneração do Ferro II e a formação de mais radicais hidroxilo (ver reação 1.9 na secção 1.3.7), permitindo que a reação continue, mesmo com a adição de mais corante.

### • Etapa 3

Nestas condições, pode verifica-se (Fig. 3.38), pela leitura do espectro de absorção, que surge o aparecimento de corante aos 35 min, que resulta do corante só ter sido adicionado após retirada a amostra aos 30 min, pelo que leitura apresentada neste ponto apresenta uma absorvância menor.

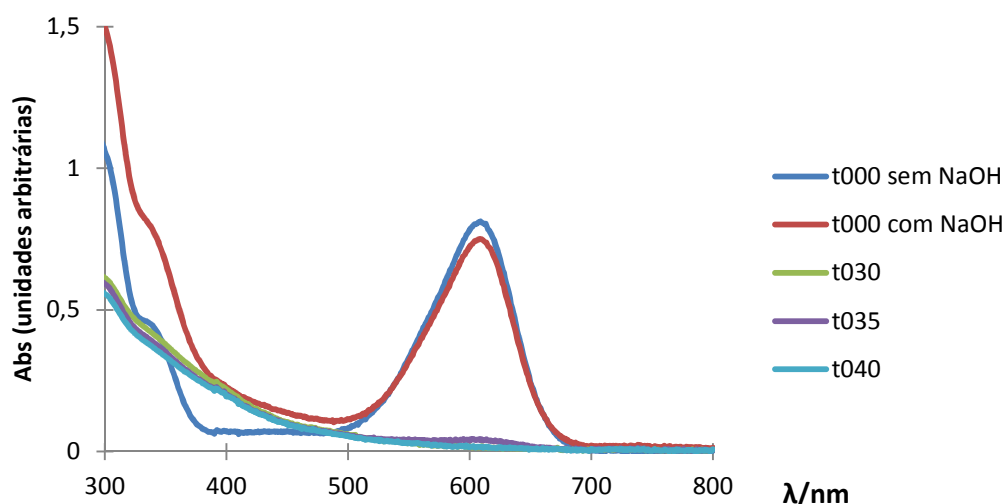


Fig 3.38 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada a pH 11 por ação de **Foto-Fenton** (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação), nos últimos 10 min de ensaio.

Esta situação pode ser melhor verificada na Fig 3.39, onde se observa uma diminuição da taxa de degradação do corante aos 35 min, situação que poderia erradamente como uma possível regeneração da estrutura molecular do corante, com a recuperação do grupo cromóforo.

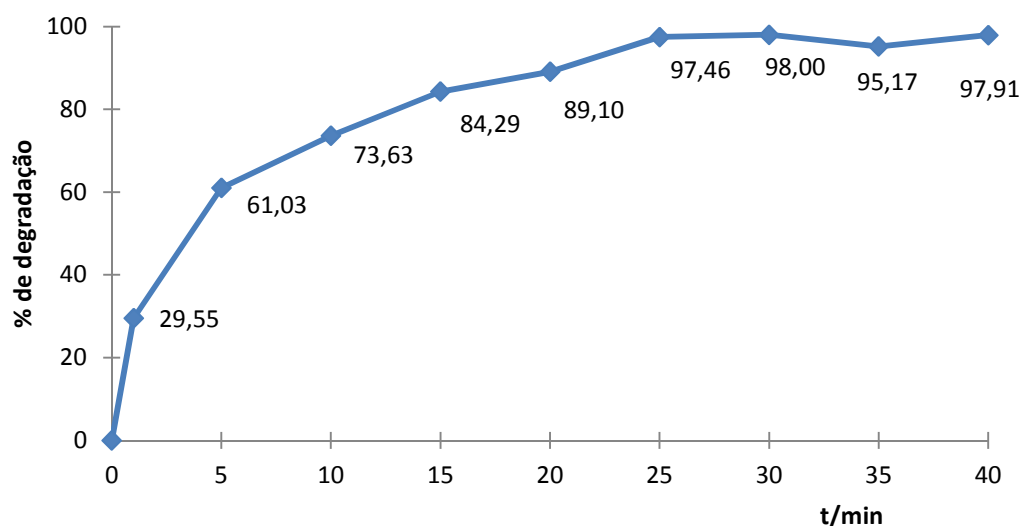


Fig 3.39 - taxa de degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água destilada a pH 11 por ação do **Foto-Fenton** (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação) num ensaio de 40 min.



Como se pode acompanhar, a evolução lenta do processo, mostra que a degradação nestas condições é possível, no entanto necessita mais tempo.

A correção do pH, veio assim apenas acelerar o processo de Foto-degradação e permitir que com a mesma quantidade de elementos associados ao reagente de Fenton se degrada-se maior quantidade de corante, o significa também que pelo recurso a esta metodologia é possível degradar uma solução com maior concentração deste corante.

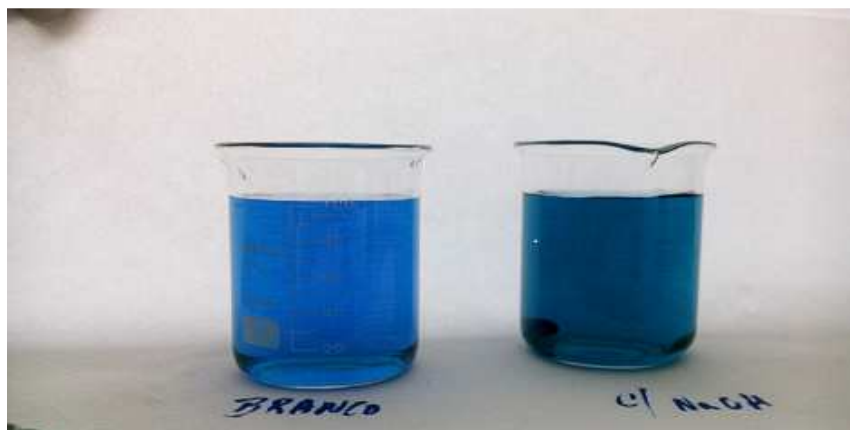


Fig 3.40 – Fotografia do corante Índigo Carmim (20 mg/L) antes e depois da adição do NaOH.

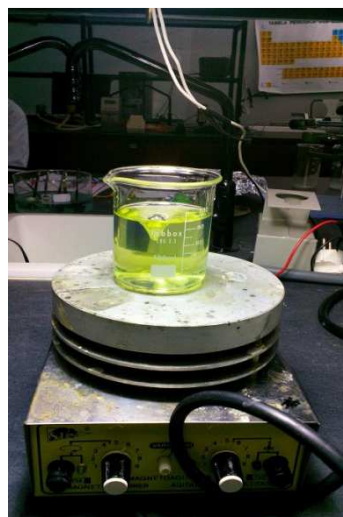
Na figura 3.40 observa-se na solução de Índigo Carmim (20 mg/L) com NaOH um escurecimento, resultante da formação do precipitado de Hidróxido de Ferro, uma vez tal como é referido em (ver 2.5.1 ii ) no copo de precipitação já se encontra 7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , necessário para o processo de Fenton.

Verifica-se na Fig 3.35, que essa mudança de cor não se encontra associada ao corante, uma vez que em termos de espectro observa-se, por comparação dos dois padrões, com e sem NaOH, que a adição deste constituinte, já degradou 3% do corante em solução.

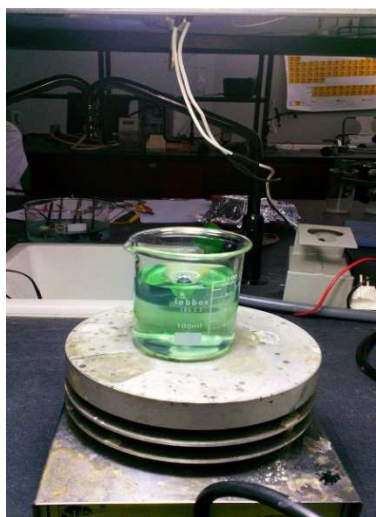
De modo a mostrar a diferentes etapas do processo anterior, de seguida serão mostradas fotografias do processo.



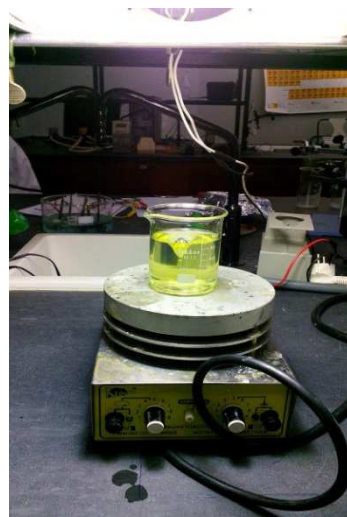
a)



b)



c)



d)

Fig 3.41 - Fotografias da evolução do processo de degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água destilada após correção do pH da solução de 11 para 3. a) antes da correção, b) aos 25 min, c) aos 30 min com a adição de 10 mL de corante Índigo Carmim (20 mg/L) e d) aos 40 min.

Como se observa na figura 3.41 a), antes da correção do pH, por comparação com a cor do padrão na Figura 3.30, já era possível observar alguma degradação do corante, no entanto este resultado foi obtido com 20 minutos de ensaio.

Após a alteração do valor do pH da solução verifica-se no entanto que em apenas 5 minutos a restante cor é totalmente eliminada Fig. 3.41 b).

A eficácia do processo é novamente posta a teste aos 30 minutos de ensaio, quando se adiciona 10mL da solução “mãe” à amostra Fig 3.41 c).

Os resultados obtidos anteriormente são então reafirmados uma vez que, em apenas 10 minutos, a solução perde novamente a cor.

O aumento da concentração do corante em solução não é evidente na Fig 3.41 b), uma vez a amostra foi recolhida aos 30 minutos de ensaio e só depois foi acrescentado o corante. Aos 35 min observa-se, na Fig.3.41 c), uma diminuição na taxa de degradação, que resulta da adição de corante aos 30 minutos.

É importante chamar a atenção que, neste processo se obtém no final uma solução que também possui cor (amarela) como se pode observar na Fig. 3.41 d).

### **3.7.3 Remediação por Foto-Fenton do corante em água da torneira, a pH 6 com 7,5 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 20 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$**

O terceiro teste foi realizado para as piores condições observadas, na utilização da água da torneira como solvente, repetindo o procedimento experimental de 3.7.2. Deste modo as condições utilizadas foram:

Solução de Corante de Índigo Carmim (20 mg/L) em água da torneira, a pH 6 com 7,5mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  com 20 $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Como foi referido a água da torneira não representa uma água de um efluente da Indústria têxtil, no entanto apresenta na sua constituição um conjunto de iões que podem atrasar ou até mesmo impedir que o processo de Fenton ocorra nas melhores condições.

Um dos aspetos importantes para esta análise é o aparecimento, embora de forma residual, de um precipitado que confere à amostra inicial uma certa turvação. Assim sendo, tornou-se importante integrar no processo a centrifugação para o eliminar antes da leitura do espectro de absorção molecular.

Na Fig 3.42, apresenta-se o Espectro total da degradação da Solução de Corante de Índigo Carmim (20 mg/L) em água da torneira, a pH 6 com 7,5mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  com 20 $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com irradiação (Foto-Feton)

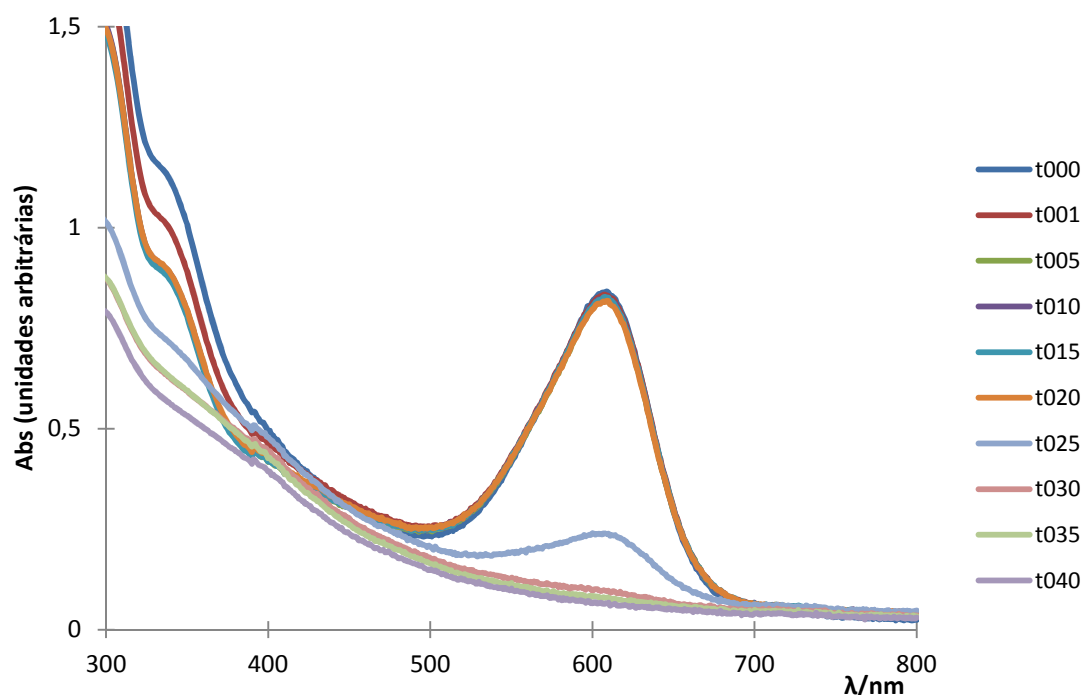


Fig 3.42 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água da torneira a pH 11 por ação de **Foto-Fenton** (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação), na totalidade do ensaio.

De modo a verificar as condições da degradação apresenta-se de seguida o Espectro de Absorção da primeira etapa, os primeiros 20 minutos do processo de degradação do corante Índigo Carmim.

#### • Etapa 1

Como é possível observar pela Fig. 3.43 a degradação do corante, nestas condições é perfeitamente residual, sendo apenas possível verificar que o reagente existem em solução porque se observam variações na leituras do leituras do espectros de absorção para comprimentos de onda abaixo dos 400 nm.

Como já foi referido anteriormente, estas variações estão geralmente associadas à formação de complexos de cloro e Ferro, que de certa forma são responsáveis pela diminuição do rendimento do processo de Fenton, neste caso Foto-Fenton.

De seguida observa-se a segunda etapa deste ensaio, onde se procede a acidificação da amostra de forma a obter pH 3.

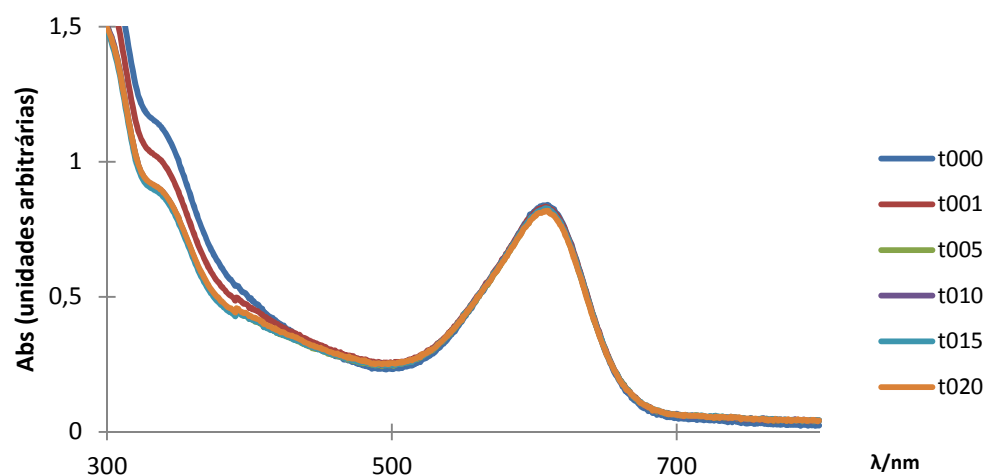


Fig 3.43- Espectro da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) da torneira a pH 6 por ação do Foto-Fenton (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação), nos primeiros 20 min de ensaio.

#### • Etapa 2

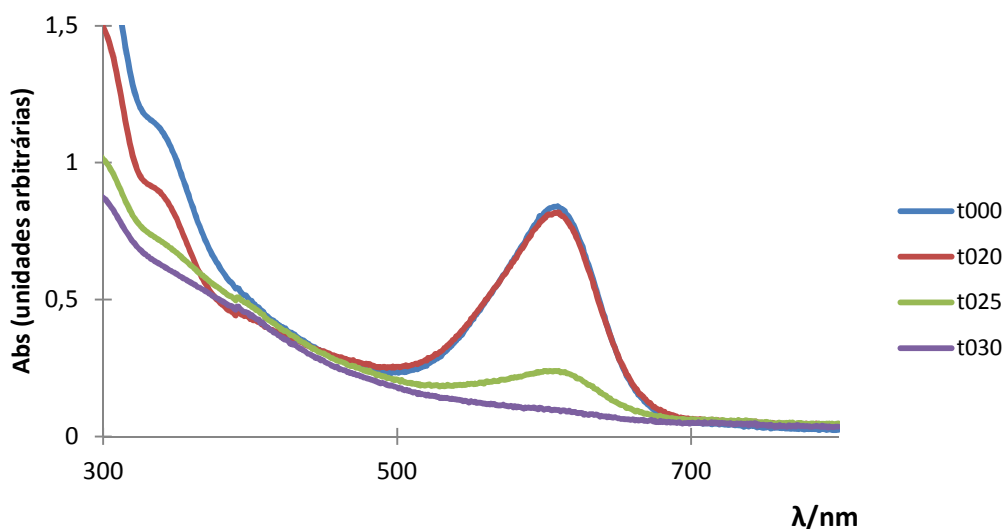


Fig 3.44 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água da torneira a pH 6 por ação do Foto-Fenton (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação), entre os 20 e os 30 minutos de ensaio (após correção do pH).

Como seria de esperar pelos resultado obtidos na Fig. 3.24, verifica-se um grande aumento do rendimento do processo de degradação do corante Índigo Carmim.

• Etapa 3

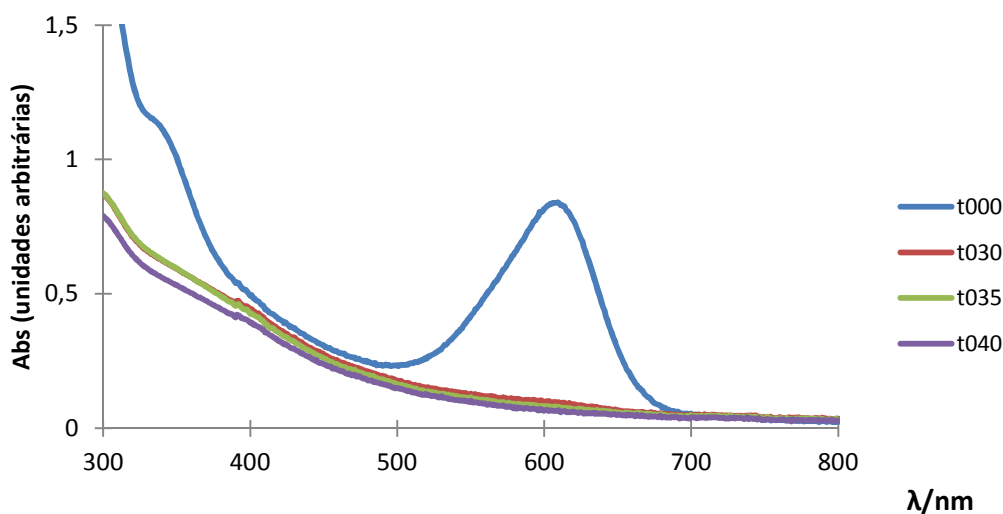


Fig 3.45 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água da torneira a pH 6 por ação do Foto-Fenton (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação), nos últimos 10 min de ensaio (após adição de corante).

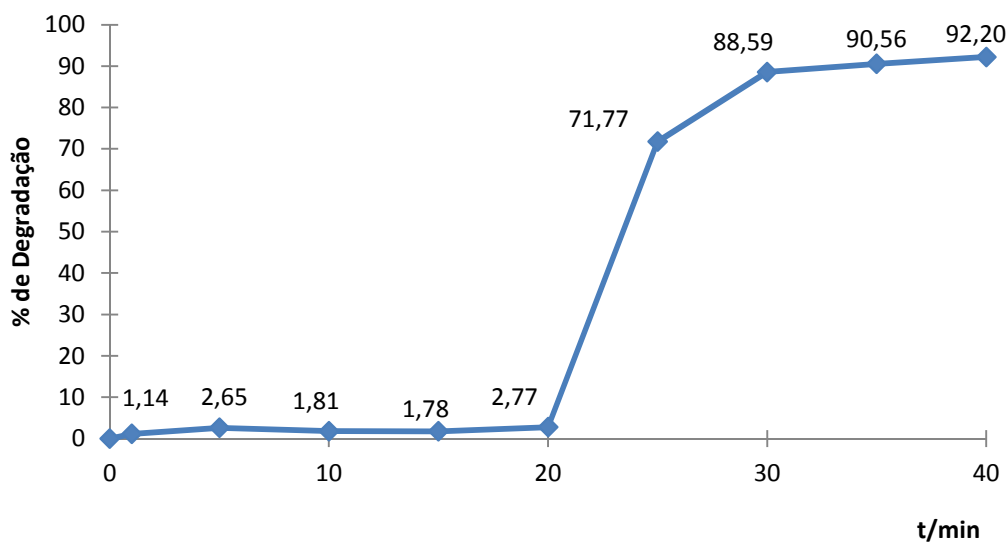
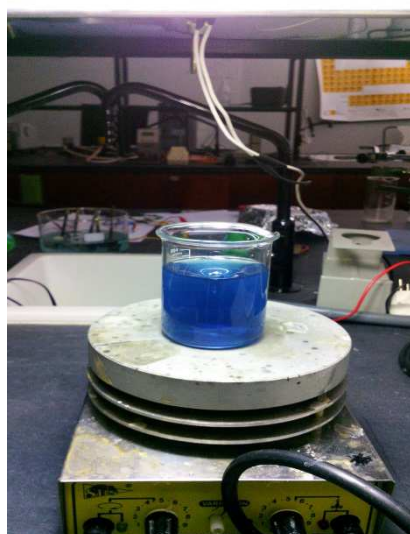


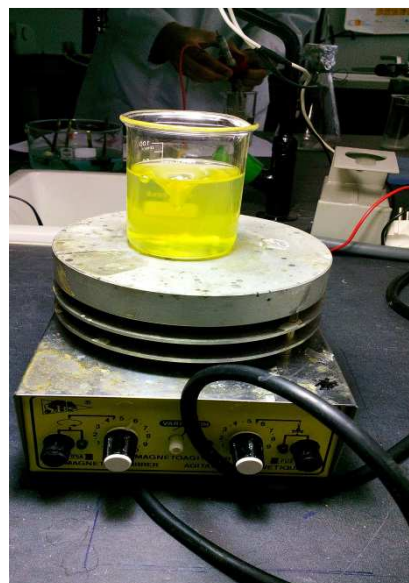
Fig 3.46 - taxa de degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água da torneira a pH 6 por ação do Foto-Fenton (7,5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com irradiação) num ensaio de 40 min.

De modo a mostrar a diferentes etapas da análise anterior, de seguida serão mostradas fotografias do processo.





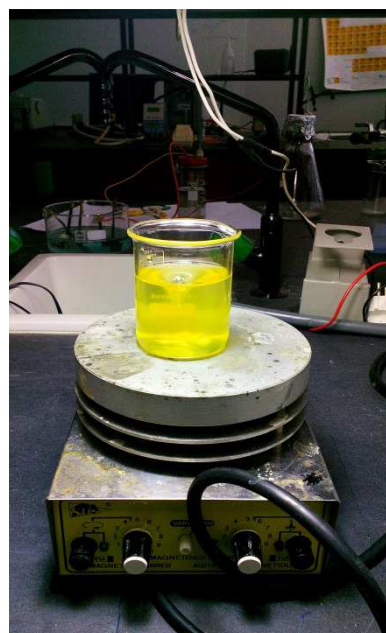
a)



b)



c)



d)

Fig 3.47- Fotografias da evolução do processo de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em da torneira após correção do pH da solução de 6 para 3. a) antes da correção, b) aos 25 min, c) aos 30 min com a adição de 10 mL de corante Índigo Carmim (20 mg/L) e d) aos 40 min.

Pela observação da figura anterior é possível verificar ao fim de 20 minutos (Fig. 3.47 a) ainda existia em solução uma grande concentração de corante, uma vez que a cor ainda estava bastante presente. Nesta figura é ainda visível que a solução estava pouco cristalina, consequência da existência de uma substância sólida em suspensão como se mostrou em maior pormenor na Fig 3.10.

Com correção do pH da solução, observa-se um aumento na velocidade do processo, pelo que após 5 minutos, se observa a total eliminação do corante.

Na etapa 3 (Fig. 3.47c), a adição de corante escurece ligeiramente a solução, e 5 minutos depois (Fig. 3.37 d) verifica-se novamente o desaparecimento da cor.

Como no ensaio anterior, a diminuição do valor do pH da solução, melhora a eficácia do processo de Foto-Fenton.

Em termos globais é possível verificar, pela observação dos três testes que o processo de Foto-Fenton é dependente do pH do meio, observando-se assim que independentemente das condições da amostra, a pH 3, se alcançam degradações do corante Índigo Carmim acima dos 80%, no tempo pré-definido para este ensaio. Por outro lado, é igualmente possível verificar que em determinadas amostras, a sua composição, impede totalmente a reação de ocorrer, como é possível observar no teste apresentado em 3.7.3, que utiliza como solvente a água da torneira a pH 6, resultado também já observado no teste com o reagente de Fenton nas mesmas condições em termos de proporções de sal de ferro II e de peróxido de hidrogénio.

A vantagem na utilização do Foto-Fenton, surge então pela capacidade de, com menos reagente se poder alcançar melhores taxas de degradação do que no processo de Fenton. A pH 3 o processo de degradação é extremamente rápido, mesmo quando se adiciona mais corante á amostra, demonstrando que esta metodologia pode funcionar em contínuo, num sistema simples que monitorize e corrija automaticamente o pH da solução resultante.



### 3.8 Reação de Fenton com Adição Faseada de Reagentes

Pretende-se neste ponto comparar a degradação do corante Índigo Carmim (20 mg/L) num processo em que o peróxido de hidrogénio foi totalmente adicionado no início da análise, nas condições descritas no procedimento Experimental (ver 2.5.1 iii) com uma situação em que o mesmo foi adicionado parcialmente no início do processo e completada a adição do seu volume total aos 10 minutos de ensaio.

As figuras seguintes apresentam os espectros de absorção de amostras recolhidas ao longo da reação.

A Fig. 3.47a) apresenta o termo comparativo do processo de Fenton com adição numa só etapa, enquanto a parte b) da mesma figura apresenta a adição faseada.

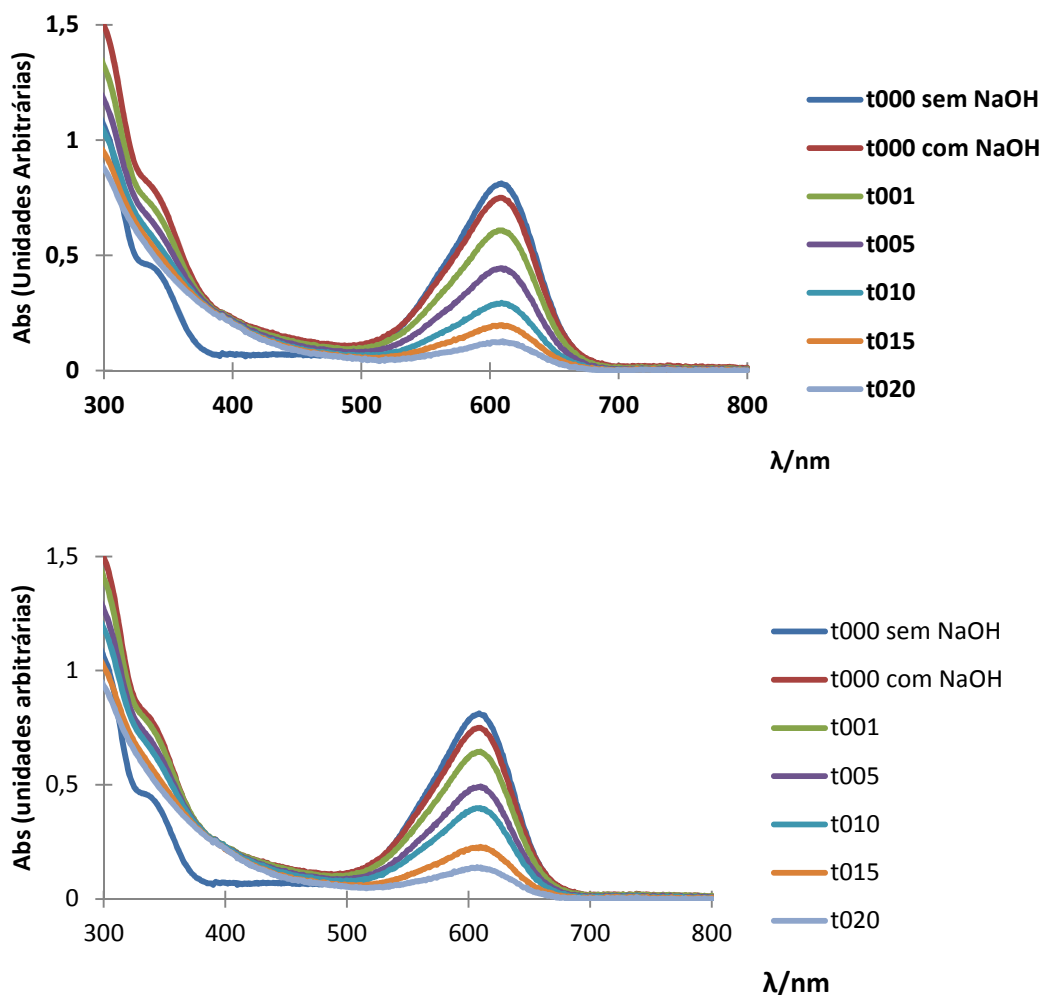


Fig 3.48 - Espectro da degradação do Índigo Carmim (20mg/L) em água destilada a pH 11 por ação do reagente de Fenton (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), num ensaio de 20 minutos a) (adição total), b) adição faseada.

Como se pode observar ao contrário a degradação do corante Índigo Carmim a pH 3, o processo pode realizar-se com alguma efetividade a pH 11, no entanto é claramente mais lento. Como foi comentado anteriormente, em relação ao ensaio apresentado na Fig. 3.18 c), com a duração de 10 minutos, estas condições necessitam efetivamente de maior tempo para se atingirem melhores taxas de degradação.

Recorda-se no entanto que o hidróxido de sódio em solução é parcialmente responsável por esta degradação, no entanto em efluentes reais, essa situação não será de grande relevância uma vez que numa indústria apenas estão centrados nos resultados obtidos, e na diminuição de custos e não na forma como o processo de degradação decorre.

Por comparação dos espectros apresentados na figura 3.48, verifica-se que o resultado é quase similar, o que indica que Ferro II em solução não está totalmente disponível em todas as fases do processo e que independentemente do momento em que peróxido de Hidrogénio é acrescentado à solução este apenas reage em momentos específicos. Este fato pode significar que funciona como catalisador envolvido em reações paralelas ao processo de Fenton.

De seguida apresenta-se na Fig. 3.49, a comparação da evolução das taxas de degradação dos dois processos descritos.

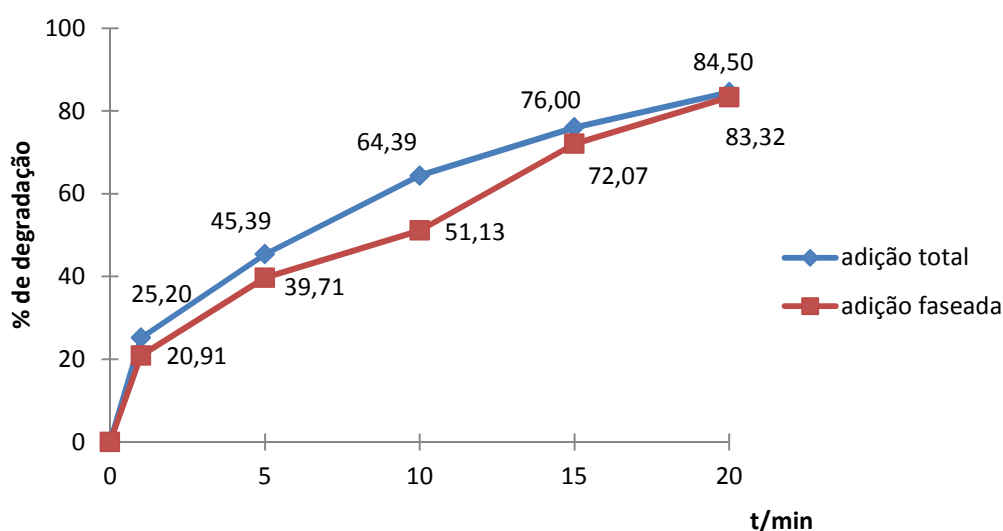


Fig 3.49 - comparação das Taxas de degradação do Índigo Carmim (20 mg/L) em água destilada a pH 11 por ação do reagente de Fenton (5 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 10  $\mu\text{L}$  + 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), num ensaio de 20 min.

Essa imagem confirma a análise anterior uma vez que, apesar das diferenças em termos quantitativos, que não são significativas o processo evolui praticamente de forma idêntica nas duas situações.

Pode, no entanto verificar-se que, na adição faseada que aos 10 minutos de ensaio, antes da adição de peróxido de hidrogénio, que o processo sofre uma ligeira diminuição na intensidade da degradação, que nos indica, por comparação das duas curvas que um dos reagentes está disponível para o processo e o outro começa a faltar. A adição do peróxido de hidrogénio neste momento, provoca um aceleração e recuperação do processo. Este fato também é consistente com a observação anterior, que reafirma maior disponibilidade do Ferro II, nesta fase da reação.



## 4. Conclusão



A utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA) apresenta claras vantagens, no tratamento de efluentes, comparativamente aos processos convencionais, uma vez que permitem a degradação dos poluentes orgânicos, pela formação de substâncias menos complexas e mais fáceis de assimilar pela natureza.

Os POA são processos simples, pouco seletivos que degradam uma grande quantidade de compostos. Podem ser aplicados no local onde os efluentes são produzidos, com um gasto energético reduzido e no limite, pela degradação total dos compostos a tratar, é possível obter substâncias como o dióxido de carbono e a água.

Estes processos definem-se pela ação de espécies oxidativas fortes, tais como os radicais hidroxilo, obtidos neste trabalho pelo processo de Fenton.

O Reagente de Fenton, resulta da combinação entre um sal de Ferro II e peróxido de hidrogénio, numa proporção que depende da natureza e da concentração do substrato que se pretende degradar.

Pretendeu-se com este trabalho estudar a ação do reagente de Fenton, no processo de degradação do corante indigóide Índigo Carmim. O Índigo Carmim é um corante indigóide, bastante utilizado na indústria têxtil, que apresenta uma cor azul forte em solução aquosa.

A compreensão do processo de degradação do corante Indigo Carmin pela ação do reagente de Fenton, poderá contribuir para a apresentação de uma solução técnica, que pode futuramente ser aplicada no tratamento de efluentes da Industrial Têxtil.

O estudo desenvolvido neste trabalho foi dividido em três momentos:

- A identificação das condições ideais para a degradação do corante Índigo Carmim, utilizando a metodologia de Fenton.
- A observação dos fatores que condicionam a degradação do corante num sistema não ideal.
- A identificação de um sistema que forneça uma solução tecnicamente simples e de custo reduzido que permita a degradação do corante mesmo em situações menos favoráveis.

Foi testada a degradação de soluções de corante Índigo Carmim preparadas em: água destilada, água da torneira e água do lago da ESTG.

A solução em água destilada, serviu para aferir as proporções dos elementos que constituem o reagente de Fenton. Foram tratadas amostras de 100 mL de uma solução de Índigo Carmim com a concentração de 20 mg/L, tendo-se atingido os melhores valores de taxa de degradação (aproximadamente 99%) com 0,027 mmol de  $\text{Fe}^{2+}$  e 5 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , num meio reacional a pH=3.

Observou-se também que a reação de Fenton não depende do tipo de sal de Ferro II a usar, desde este não introduza na solução nenhum dos aniões identificados como interferentes no processo e esteja assegurada a presença da quantidade de iões  $\text{Fe}^{2+}$  indicada para a degradação pretendida.

A água da torneira por outro lado, representa um solvente com uma constituição mais complexa, uma vez que adiciona ao processo alguns dos elementos que o inibem, nomeadamente o ião fluoreto e cloreto.

Por fim a água do lago da ESTG, que representa um solvente cuja constituição é desconhecida e variável, serviu de aproximação a um efluente real, uma vez que não foi possível obter uma amostra de um efluente de Indústria têxtil.

Em todos os ensaios realizados foi possível observar a degradação do corante pela ação do reagente de Fenton. Uma vez que a bibliografia aponta o meio ácido como o mais favorável realizaram-se os ensaios a pelo menos dois valores de pH (3 e 6). Realizaram-se também alguns testes a pH 11, para determinar como o processo evolui em meio básico.

Realizou-se ainda a degradação do corante Índigo Carmin usando o processo Foto-Fenton, onde a degradação é realizada pelo reagente de Fenton durante a exposição da amostra a radiação UV-Vis.

Para a realização deste teste foram escolhidas as condições a que se observaram menores Taxas de Degradação, a saber:

Situação 1 - solução aquosa de Índigo Carmim com a concentração de 20 mg/L, usando como solvente a água do lago da ESTG, a pH 6; tratada com 7,5 mg de sulfato de Ferro II heptahidratado e 20  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogénio.

Situação 2 - solução aquosa de Índigo Carmim com a concentração de 20 mg/L, usando como solvente a água destilada, a pH 11; tratada com 5 mg de sulfato de Ferro II heptahidratado e 20  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogénio.



Situação 3 - solução aquosa de Índigo Carmim com a concentração de 20 mg/L, usando como solvente a água da torneira, a pH 6; tratada com 7,5 mg de sulfato de Ferro II heptahidratado e 20 µL de peróxido de hidrogénio.

Na situação 1 o processo de foto-Fenton desenvolveu-se ao longo de 20 minutos de reação e posteriormente adicionou-se ácido acético, até o pH do meio passar de 6 para 3, com o objetivo de verificar se bastava alterar o pH do meio para tornar o processo de Foto-Fenton mais eficaz. Obteve-se assim uma taxa de degradação de aproximadamente 14 %, ao fim dos primeiros 20 minutos de reação, tendo subido para 94%, após 20 minutos da adição do ácido acético. Verificou-se assim uma taxa de degradação superior à verificada na amostra sem irradiação, que apenas atingiu os 9 %, ao fim de 20 minutos.

Na situação 2 o processo de foto-Fenton desenvolveu-se ao longo de 20 minutos de reação e posteriormente adicionou-se ácido acético, até o pH do meio passar de 11 para 3. Após 30 minutos do início da reação adicionou-se mais 10 mL da solução de corante a tratar, para observar se a regeneração de iões  $\text{Fe}^{2+}$  e a formação de radicais hidroxilo permitia a continuação do processo de degradação.

Após 20 minutos do início da reação atingiu-se uma Taxa de degradação de 89 %.

Após a correção do pH do meio esta taxa passou para 97 % em apenas 5 minutos, estabilizando a sua ação em seguida.

Após adicionar nova quantidade de corante a taxa de degradação registou uma diminuição para 95%. Sem adição de reagente de Fenton, verificou-se que ao fim de mais 10 minutos todo o corante adicionado tinha sido degradado. Assim concluiu-se que, com a mesma quantidade de reagente de Fenton e apenas com irradiação da amostra, consegue-se tratar uma maior quantidade de solução corada.

Na situação 3 o processo de foto-Fenton desenvolveu-se ao longo de 20 minutos de reação e posteriormente adicionou-se ácido acético, até o pH do meio passar de 6 para 3. Após 30 minutos do início da reação adicionou-se mais 10 mL da solução de corante a tratar, para observar se a regeneração de iões  $\text{Fe}^{2+}$  e a formação de radicais hidroxilo ainda se mantinha.

Após 20 minutos do início da reação atingiu-se uma Taxa de degradação de 3 %.

Após a correção do pH do meio esta taxa passou para 72 % em apenas 5 minutos.

Após adicionar nova quantidade de corante a taxa de degradação continuou a sua evolução positiva, atingindo os 92 % aos 40 minutos. Assim concluiu-se que, com a

mesma quantidade de reagente de Fenton e apenas com irradiação da amostra, consegue-se tratar uma maior quantidade de solução corada.

Pode-se ainda concluir que relativamente à reação de degradação do corante, apenas com o reagente de Fenton, a influência positiva do pH do meio é superior aos ganhos com o método de Foto-Fenton.

Por último foi ainda testado um processo, que consistia na observação da degradação do corante Índigo Carmim com o reagente de Fenton, realizando a adição faseada do peróxido de hidrogénio em diferentes momentos do processo. Este procedimento foi comparado com a opção de adição do mesmo volume de peróxido de hidrogénio numa toma única.

Observou-se assim que não há vantagem na adição faseada do peróxido de hidrogénio, visto que por qualquer um dos métodos testados conseguiram-se taxas de degradação semelhantes, respetivamente 83% e 84%.

Assim sendo comprovou-se que o melhor rendimento no processo de degradação do corante Índigo Carmim se verifica a valores de pH mais baixos.

Verificou-se que em soluções com pH 3, a taxa de degradação conseguida ultrapassa sempre os 90%. Nas situações testadas, verificou-se que o processo decorre de forma independente da constituição da solução, sendo que quando o valor de pH sobe, a eficácia da degradação diminui. Principalmente em soluções que possuam na sua constituição iões que a bibliografia identifica como inibidores, como por exemplo os iões fluoreto e cloreto.

Este estudo revela assim que a reação de Fenton pode ser integrada no processo de remediação de um efluente com este corante.

A utilização do processo de Foto-Fenton favorece a degradação, o que facilita a sua aplicação em sistemas já existentes, sendo no entanto de realçar a maior influência do pH do meio na eficácia da degradação.

## 5. Perspectivas Futuras



No estudo da degradação do corante Índigo Carmim pela ação do reagente de Fenton, ficaram por responder um conjunto de questões que poderiam de certa forma, acrescentar estrutura ou ajudar a fundamentar algumas das observações verificadas ao longo do trabalho. Situações essas que passo a descrever:

1. Identificação da evolução do pH do meio onde ocorre a degradação do corante, no intervalo de tempo considerado para a análise, de modo a compreender se o abrandamento na velocidade da reação se deve a diminuição dos reagentes no seio da solução ou se é devido à alteração das condições reacionais.
2. Identificar as substâncias que se formam como resultado direto da degradação do corante, nas várias soluções e condições analisadas e verificar se estas apresentam maior ou menor toxicidade do que o corante em análise.
3. Verificar se o processo de degradação por reagente de Fenton pode ser aplicado a novos corantes e ou a um conjunto de corantes.
4. Compreender se o Reagente de Fenton apresenta na reação com um conjunto de corantes um comportamento seletivo em relação a cada um deles.
5. Analisar como se pode trabalhar com o reagente de Fenton com compostos a degradar que apresentem valores de absorvâncias máximas a comprimentos de onda inferiores a 400 nm.
6. Compreender se existe benefício na introdução de um sistema de Foto-Fenton aplicado ao efluente.
7. Testar o processo em reatores piloto tipo CPC, dando continuidade a ensaios exploratórios efectuados na plataforma solar de Almeria usando misturas de coarantes indigoides e azoicos.



## 6. Bibliografia





- **Alexandre, J., Catunda, A.; Nogueira, M.; Rodrigues, K.; Silva G.; Araújo R.-** (2010) - Degradação oxidativa do corante indigo carmim utilizando fenton e Foto-Fenton, 62ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência.
- **Araujo, M** – (2005) - Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos, Texto de apoio ao Curso de Mestrado em Química Aplicada ao Património Cultural. FCUL
- **ATP-(2013)**– Associação Têxtil e Vestuário de Portugal “A Indústria Têxtil e Vestuário Portuguesa”.
- **Azevedo, J.; Lima. M.; Salgado, B.; Pessoa, K.; Araújo, R.-** (2009)- Estudo Comparativo da Degradação Avançada de Corante Índigo via Processos Fotoassistidos e de Catálise Heterogénea.
- **Baird, C.** (1999). Environmental Chemistry (2<sup>nd</sup>ed. WH Freeman and Company), Nova York, EUA.
- **Bahnemann, D.** (1999). Photocatalytic detoxification of polluted waters, The Handbook of Environmental Chemistry (Springer-Verlag), Berlin, Germany.
- **Brito, N., Silva, V.** - (2012) – Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental. REEC – REEC – Revista Eletrônica de Engenharia Civil nº 3 Vol -1 (pág.36-47) <http://revistas.usq.br/index.php/reeec/index>.
- **Castro, J, Faria, P.** – (2001) - Oxidação Química com reagente de Fenton, Projecto de Investigação, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química.
- **CENIT - Centro de Inteligência Têxtil, (2009)** - Análise da Industria Têxtil e Vestuário no Norte de Portugal e Galiza: Consolidação da Complementaridade do “Cluster” Transfronteiriço na Euroregião. EuroClustex.

- **Chequer.F., Oliveira G., Cardoso E., Juliano Carvalho, Zanoni M. and Oliveira D.** - (2013) - Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact, Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, Dr. Melih Gunay (Ed.), ISBN: 978-953-51-0892-4, InTech, DOI: 10.5772/53659. Available from: <http://www.intechopen.com/books/eco-friendly-textile-dyeing-and-finishing/textile-dyes-dyeing-process-and-environmental-impact>
- **Costa, F.** (2008); “A gestão das águas públicas: o caso da bacia hidrográfica do rio Ave no período 1902-1973”. Tese de Doutoramento. Universidade do Minho.
- **Dantas, T.** (2005). – Decomposição de Peróxido de Hidrogénio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de Efluentes Têxtil por reagente de Fenton modificado. (Dissertação de Mestrado), Florianópolis.
- **Davis, M.L.; Cornwell, D.A.** (1998). Introduction to Environmental Engineering (3rd ed. McGrawHill), Nova York, EUA.
- **Doll, T.; Frimmel, F.** - (2005). Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. Catalysis Today, Vol. 101, pp. 195-202.
- **Esteves, M.** – (2004) - Descoloração de Efluentes de Tinturaria por oxidação electroquímica; Universidade do Minho.
- **Eckenfelder, W.** (2000). Industrial Water Pollution Control (3rd ed. McGrawHill), Boston, EUA.
- **Ferreira J.; Nogueira, R.** - (2010) - “Decomposição de Peróxido de Hidrogénio durante a descoloração de corante Azul de Metileno por processos Fenton e Foto-Fenton na presença de iões Cloreto”; Instituto de Química, Campos de Araraquara, PIBIC/CNPq

- **Fox, M.; Dulay, M.** - (1993). Heterogeneous Photocatalysis. Chemical Review, Vol. 93, No.1, pp. 341-357.
- **Fujishima, A.; Rao, T.; Tryk, D.** - (2000). Titanium dioxide photocatalysis. Journal Photochemical and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol. 1, pp. 1-21.
- **Gama, M.-** (2012) - Processos Fenton com alternativa na remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. Revista Virtual Química.
- **Gálvez, J.; Rodríguez, S.; Gasca, C.; Bandala, E.; Gelover, S.; Leal, T.** - (2001) - Purificación de águas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea;
- **Gonçalves, M.** - (1942) - Métodos Instrumentais Para Análise de Soluções. Fundação Calouste Gulbenkian 4<sup>o</sup> Edição
- **Gogate, P.; Pandit, A.** - (2004). A Review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. Advanced Environmental Research, Vol. 8, pp. 501-551.
- **Gogate, P.; Pandit, A.** (2004b). A Review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. Advanced Environmental Research, Vol. 8, pp. 553-597.
- **Griffiths J.** (1976) - Colour and Constitution of Organic Molecules. Academic Press, London.
- **Guaratini, C.; Zanoni, M.** - (2000) - “Corantes Têxteis”; Química Nova, 23 (pág. 71-78).

- **Hincapié, M.; Maldonado, M.; Oller, I.; Gernjak, W.; Sánchez-Perez, J.A.; Ballestros, M.; Malato, S.** - (2005). Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. *Catalysis Today*, Vol. 101, pp. 203-210.
- **Hunger, K; (2003)** “Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications”; Wiley-VCH
- **Ingerson, A** (1982); “Uma história cultural e comparada da indústria têxtil no vale do Ave”. *Revista do Instituto de Ciências Sociais da Universidade de Lisboa. Análise Social*, Vol. XVIII (3.º-4.º-5.º), 1982 (n.º 72-73-74), pp. 1465-1500.
- **Kavitha, V.; Palanivelu, K.** (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, Vol. 55, No. 9, pp. 1235-1243.
- **Khataee, A.; Kasiri, M.** - (2010). Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructure titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 328, No. 1-2, pp. 8-26.
- **Kiely, G.** (1998). *Environmental Engineering* (international edition, McGraw Hill), Boston, EUA.
- **Laat, J.; Le G.; Legule B.** - (2004) -; “A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of  $H_2O_2$  and organic compounds by  $Fe(II)/H_2O_2$  and  $Fe(III)/H_2O_2$ ”; *Chemosphere* 55 (pág. 715-723).
- **Maia, C. (2013)**; “Remediação de Efluentes Modelo de Corantes Têxteis, por Processos Oxidativos Avanços”; tese de mestrado Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre.

- **Machulek, A.; Quina, F. Gozzi F.; Silva, V.; Friedrich, L.; Moraes J.** - (2012). Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, Dr. Tomasz Puzyn (Ed.), ISBN: 978-953-307-917-2, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm-convention-environmentaland-analytical-update/fundamental-mechanistic-studies-of-the-photo-fenton-reaction-for-the-degradation-oforganic-pollutan>
- **Malato, S.; Blanco, J.; Alarcon, D.; Maldonado, M.; Fernández-Ibáñez, P.; Gernjak, W.** (2007a). Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, Vol. 122, No. 1-2, pp. 137-149.
- **Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M.; Oller, I.; Gernjak, W.; Perez-Estrada, L.** - (2007b). Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146, No. 3, pp. 440-446.
- **McLaren, K; (1986)** ;“ The colour Science of Dyes and Pigments”; Adam Hilger Limited
- **Metcalf & Eddy. (2003).** Wastewater Engineering – Treatment and Reuse (4rd ed. McGraw Hill) , Boston, EUA.
- **Neto, H.** (2014); Tratamento de efluentes de Industrias Têxteis. *Revista TAE – Especializada no tratamento de água e efluentes* nº 18 Abril/Maio de 2014; ISSN 2236-2614
- **Nogueira, R.; Trovó, A.; Silva, M.; Villa, R.; Oliveira, M.** - (2007) - “Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton”; *Química Nova* Vol.30 nº2

- **Oliveira, A., Saggioro, E.; Pavesi, T.; Moreira, J.; Vieira F. - (2012)** - “Solar Photochemistry for Environmental Remediation – advanced oxidation processes for industrial wastewater treatment. In: Molecular Photochemistry – Various aspects, Satyen Saha, (ed.) InTech, Amsterdam, ((pág. 195-222).
- **Othman I. - (2007)** - Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO<sub>2</sub>. J Photoch, Photobio,
- **Pavanelli, S. – (2010)** - Degradação de corantes da indústria alimentícia por processos oxidativos e redutivos: monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química;
- **Pignatello, J.; Oliveros, E.; MacKay, A. (2006)**. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Vol. 36, No. 1, pp. 1-84.
- **Ramos, R.; Sousa, B; Monteiro, Nuno (2009)**; “História de Portuga”l. 2º edição, a esfera dos Editores.
- **Rauf, M.; Ashraf, S. - (2009)**. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. Chemical Engineering Journal, Vol. 151, No. 1-3, pp. 10-18.
- **Roberts, J.; Caserio, M. - (1977)** - Basic Principles of Organic Chemistry, second edition. W. A. Benjamin, Inc.
- **Saggioro E., Oliveira A.; Pavesi T.; Maia C.; Vieira L. ; Moreira J.- (2011)** - Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of model textile wastewaters containing azo dyes, Molecules 16 (pág. 10370-10386).
- **Saggioro, E.; Pavesi, T.; Ferreira, L.; Moreira, J.; Oliveira, A. - (2012)** - “Fotocatálise solar na remediação de corantes indigóides usados no tingimento de fios de algodão”; III Seminário de IDT do C3i; 6 e 7 de Dezembro de 2012.

- **Saggioro, E.** - (2014) - “Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos”. Escola Nacional de Saúde Pública. Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, Brasil.
- **Santana, C.** - (2010) - Estudo da degradação do corante têxtil em matrizes aquosas por meio de processos oxidativos avançados,  $O_3-H_2O_2/UV$  e Foto-Fenton. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica de São Paulo.
- **Silva, H.; Santos E.; Sampaio, G.; Rodrigues, K.; Arthaud, I.-** (2007) - Ensaio de Toxicidade e Remoção de Corantes Têxteis, por processos biológicos. II Congresso de pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica.
- **Skoog, D.; Holler, F., Crouch, J.R.** (2007); “Principles of Instrumental Analysis”; 6ª ed. (pág. 335-398)
- **Smith, J.** - (2008) -Organic chemistry . Mcgraw-Hill. Boston
- **Soares, A.; Andrade, T.** (2013) - Avaliação da Capacidade de Compósitos de PHB/ $TiO_2$  na Degradação do Corante Índigo Carmim. 12º Congresso Brasileiro de Polimeros (12º CBPol).
- **Soon, A.; Hameed, B.** - (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. Desalination, Vol.269, No. 1-3, pp. 1-16.
- **Tchobanoglous, G., Burton F.; Stensel H.** - (2003) - ; “Wastewater Engineering: Treatment and Reuse”; McGraw-Hill Education.

- **Takashina, T.** - (2013) - Tratamento da água ácida rectificada utilizando Processos oxidativos avançados Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- **Teixeira, C. ; Jardim, W.** - (2004) - Caderno Temático, volume 3, Processos Oxidativos Avançados, Conceitos teóricos; laboratório de Química Ambiental; Universidade Estadual de Campinas.
- **Umar, M.; Aziz, H.; Yusoff, M.** - (2010). Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. Waste Management, Vol. 30, No. 11, pp. 2113-2121.
- **Vasconcelos, E.** - (2006) - “ Análise da Indústria Têxtil e do Vestuário”; Estudo EDIT VALUE Empresa Júnior n.º 02.
- **Zollinger, H.** (1991) - ; Color Chemistry, 2ª ed., V.C.H. Publishers, New York.